

# Branqueamento de polpa kraft de eucalipto: nível atual da técnica e novos desenvolvimentos

*Eucalyptus Kraft Pulp Bleaching: State-Of-The-Art and New Developments*

**Autores/Authors:** J. L. Colodette<sup>1</sup>,  
C.M Gomes<sup>2</sup>,  
M. S. Rabelo<sup>3</sup>,  
K.M.M Eiras<sup>4</sup>,  
A.F. Gomes<sup>5</sup>,  
K. D. Oliveira<sup>6</sup>

**Palavras-chave:** Eucalipto, polpa kraft, branqueamento ECF, carga e tratabilidade de efluentes, estabilidade da alvura.

## RESUMO

A demanda de produtos químicos, o rendimento, o consumo de água, a carga e a tratabilidade de efluentes, o teor de organoclorados (OX), a estabilidade da alvura, a refinabilidade e a resistência da celulose são fatores determinantes para a seleção da tecnologia de branqueamento. Este trabalho faz uma revisão crítica dos processos, correspondentes ao nível atual da técnica, de deslignificação por oxigênio e de branqueamento de primeiro estágio, segundo estágio e final de polpa kraft de eucalipto, à luz dos fatores determinantes supracitados. São discutidas tecnologias emergentes, tais como o branqueamento de estágio  $P_{M_0}$  e com auxílio de formaldeído. A implementação da deslignificação por oxigênio de estágio único ou duplo é determinada pelo teor de lignina “genuína” da celulose. O elevado teor de HexA’s da celulose de eucalipto e a baixa seletividade limitam a queda do número kappa abaixo de 9-10 nos estágios de O único ou duplo. A deslignificação por peróxido ácido catalisado com Mo após o estágio de O permite uma redução adicional do número kappa para 3-4. Uma lavagem eficiente pós-oxigênio é a chave para um branqueamento a baixo custo, com um kg de DQO/t a.s. consumindo o equivalente a 0,085% de cloro ativo. Uma sequência de três estágios do tipo D-(EP)-D é

**Keywords:** *Eucalyptus, kraft pulp, ECF bleaching, effluent load & treatability, brightness stability.*

## ABSTRACT

*Chemical demand, yield, water consumption, effluent load & treatability, pulp OX, brightness stability, refinability and strength are drivers for choosing bleaching technology. This work critically reviews the state-of-the-art processes for oxygen delignification, first stage, second stage and final bleaching of eucalyptus kraft pulp in the light of the aforementioned drivers. Emerging technologies such as the  $P_{M_0}$  stage and formaldehyde assisted bleaching are discussed. Implementation of single or double-stage oxygen delignification is determined by the pulp “true” lignin content. High pulp HexA’s content and poor selectivity limits dropping kappa number under 9-10 in single or double O-stage. Mo-catalyzed acid peroxide delignification after O-stage allows further reduction of kappa number to 3-4. Efficient post-oxygen washing is the key for low cost bleaching, with a kg of COD/odt consuming the equivalent to 0.085% active chlorine. A D-(EP)-D type three-stage sequence suffices for bleaching eucalyptus kraft pulps. The inclusion of a fourth stage is desirable for high brightness/low reversion pulps. Chemical consump-*

## Referências dos autores/Authors’ references:

Departamento de Engenharia Florestal, Universidade Federal de Viçosa, Avenida P.H. Rolfs, s/n, 36.570-000, Viçosa, MG, Brasil

<sup>1</sup>colodett@ufv.br; <sup>2</sup>claudiagomes@ufv.br; <sup>3</sup>msrabelo2003@yahoo.com.br; <sup>4</sup>keiras@suano.com.br; <sup>5</sup>agomes@ufv.br; <sup>6</sup>katiadionisio@yahoo.com.br

suficiente para branquear polpas kraft de eucalipto. A inclusão de um quarto estágio é desejável para polpas de elevada alvura/baixa reversão. O consumo de produtos químicos é fortemente influenciado pela origem da polpa marrom, com variações de 3,2 a 7,7% de demanda de  $\text{Cl}_2$  ativo, dependendo do tipo de polpa. O tipo de tecnologia de branqueamento ECF, baseado em dióxido de cloro, afeta o consumo de produtos químicos apenas ligeiramente. A tecnologia de branqueamento com ácido quente/dióxido de cloro quente economiza pequenas quantidades de cloro ativo em caso de polpas de elevada branqueabilidade, mas nada no caso das de baixa branqueabilidade. A extração atmosférica (EP) é suficiente para o branqueamento de polpa kraft de eucalipto. O formaldeído economiza mais dióxido de cloro ao ser usado no estágio  $D_1$  do que nos estágios  $D_0/D_{HT}$ . Um estágio final de peróxido melhora a estabilidade da alvura da polpa. A produção de cloro organicamente ligado reduz-se em 30% com o branqueamento com dióxido de cloro quente, mas este ganho desaparece após o tratamento biológico do efluente.

## INTRODUÇÃO

A madeira de eucalipto tornou-se a fonte mais importante de celulose comercial branqueada do mundo. A demanda de celulose comercial de eucalipto atingiu 8 milhões de toneladas em 2003, e esta cifra está projetada para atingir 14 milhões de toneladas em 2015 (19). Esta elevada demanda é motivada pelo fato de que fibras derivadas de espécies únicas são atualmente as polpas comerciais de preferência mundial. Diferentemente de polpas de espécies mistas, espécies únicas oferecem benefícios específicos e atributos bem-definidos. A este respeito, fibras de celulose de eucalipto produzidas a partir de plantações clonadas têm emergido como as fibras mais desejadas do mercado.

Polpas kraft de eucalipto branqueadas são usadas em larga escala para fabricar papéis tissue e de escrever e imprimir (P&W). Particularmente para tipos P&W, a alvura final e a estabilidade da alvura são parâmetros bastante rigorosos, pois afetam a demanda de alvejantes ópticos durante a fabricação do papel. A tecnologia de branqueamento de celulose para qualidades tissue está muito bem-estabelecida, sendo suficiente uma seqüência de três estágios do tipo D-(EPO)-D (88-90% de alvura ISO). Para tipos P&W, contudo, a melhor tecnologia de branqueamento é ainda uma matéria controversa. Seqüências de branqueamento de quatro estágios dos tipos D-(EPO)-D-D e D-(EPO)-D-P são recomendadas para garantir uma alvura de 92+ % ISO, com uma reversão inferior a 2% ISO.

A demanda de produtos químicos de branqueamento, o rendimento de branqueamento, o consumo de água, a carga e a tratabilidade de efluentes, o teor de organoclorados, a estabilidade da alvura, a refinabilidade e a resistência da celulose são fatores que decidem a tecnologia de branqueamento. Questões como branqueamento de primeiro estágio com  $D_0$  ou  $A_{HT}/D$  ou  $D_{HT}$  ou  $Z_{HC}/E$  ou  $Z/D$ , segundo estágio totalmente pressurizado (PO) ou parcialmente pressurizado (EPO) ou atmosférico (EP) e branqueamento final com estágios D ou  $D_N/D$  ou DD ou DP ainda não estão resolvidas. Além disso, tecnologias de branqueamento emergentes, tais como a deslignificação por peróxido ácido catalisado com

*tion is strongly influenced by brown pulp origin, with variations of 3.2% to 7.7% active  $\text{Cl}_2$  demand depending upon the pulp type. The type of ECF Bleaching technology, based on chlorine dioxide, affects chemical consumption only slightly. Hot acid/hot chlorine dioxide bleaching technology saves small amounts of active chlorine for high bleachability pulps but none for low bleachability ones. Atmospheric extraction (EP) suffices for eucalyptus kraft pulp bleaching. Formaldehyde saves more chlorine dioxide when used in  $D_1$  than in  $D_0/D_{HT}$  stages. A final peroxide stage improves pulp brightness stability. The production of organically bound chlorine decreases by 30% with hot chlorine dioxide bleaching but this gain disappears after effluent biological treatment.*

## INTRODUCTION

*Eucalyptus wood has become the most important source of bleached market pulp in the world. The demand for market pulp from eucalyptus reached 8 million tons in 2003 and this number is projected to reach 14 million tons in 2015 (19). This high demand is motivated by the fact that fibers derived from single species are currently the world's preferred market pulps. Unlike mixed species pulps, single species offer specific benefits and well-defined attributes. In this regard, eucalyptus pulp fibers produced from cloned plantations have emerged as the most desired fibers in the market.*

*Bleached eucalyptus kraft pulps are largely used to manufacture tissue and print & writing (P&W) paper grades. Particularly for P&W grades, final brightness and brightness stability are rather strict for it affects optical brighteners demand during paper manufacture. The pulp bleaching technology for tissue grades is quite well established, with a three-stage sequence of the D-(EPO)-D type being sufficient (88-90% ISO brightness). For P&W grades, however, the best bleaching technology is still a matter of debate. Four-stage bleaching sequences of the D-(EPO)-D-D and D-(EPO)-D-P types are recommended to guarantee brightness of 92+ % ISO with reversion lower than 2% ISO.*

*Bleaching chemical demand, bleaching yield, water consumption, effluent load & treatability, and pulp OX, brightness stability, refinability and strength are drivers that decide bleaching technology. Issues such as first stage bleaching with  $D_0$  vs  $A_{HT}/D$  vs  $D_{HT}$  vs  $Z_{HC}/E$  vs  $Z/D$ , fully pressurized (PO) vs partially pressurized (EPO) vs atmospheric (EP) second stage and final bleaching with D vs  $D_N/D$  vs DD vs DP stages are not yet settled. In addition, emerging bleaching technologies such as the molybdenum catalyzed acid peroxide delignification ( $P_{Mo}$  stage) and the use of formaldehyde in D-stages are currently a matter of discussion in regard to eucalyptus kraft pulp bleaching.*

molibdênio (estágio  $P_{Mo}$ ) e o uso de formaldeído em estágios D constituem atualmente um assunto de discussão em relação ao branqueamento de polpa kraft de eucalipto.

Este artigo aborda tais questões com base em dados coletados no Laboratório de Celulose e Papel da UFV e na literatura pertinente. O objetivo principal do trabalho é discutir o estado-da-arte do branqueamento de polpa kraft de eucalipto com base numa revisão crítica das tecnologias atualmente disponíveis, bem como das emergentes.

## EXPERIMENTAL

Em todo este estudo, foram usadas duas amostras de polpa marrom de número kappa 17 e várias polpas kraft de eucalipto, deslignificadas por oxigênio (industriais e laboratoriais) de número kappa 9-11. Estágios único/duplo de deslignificação por oxigênio (O), branqueamento por ozônio (Z/E e Z/D), branqueamento por peróxido pressurizado (EPO e PO), deslignificação por dióxido de cloro quente ( $D_{HT}$ ) e por hidrólise ácida a quente, seguida de tratamento com dióxido de cloro ( $A_{HT}/D$ ), foram realizados com amostras de 280 a 300 g de polpas absolutamente secas, num misturador/reator revestido de teflon (Quantum Technologies, modelo Mark V). As cargas de produtos químicos foram adicionadas ao reator depois de ter sido atingida a temperatura da polpa desejada, sendo a pressão de reação ajustada com oxigênio, quando necessário. Transcorrido o tempo de reação preestabelecido, a pressão do reator foi liberada, a polpa foi descarregada numa caixa de depuração de 150 mesh e 300 mL de licor foram espremidos da polpa para fins de análise. Os estágios de branqueamento por dióxido de cloro/cloro (DC), dióxido de cloro (D), peróxido de hidrogênio (P) e extração alcalina atmosférica (E, EP) foram realizados em sacos de polietileno. Em todos os casos, as quantidades necessárias de água e reagentes foram misturadas com a polpa à temperatura ambiente e as misturas, aquecidas até à temperatura desejada num forno de microondas. Em seguida, as amostras foram colocadas num banho de aquecimento pelo tempo de reação desejado. Todos os estágios de branqueamento foram realizados em duplicata, e lavagens entre os estágios simularam um filtro a vácuo operando com um fator de diluição de dois (consistências de entrada e de saída de 2% e 12,5%, respectivamente). Após o branqueamento, a polpa foi diluída para 0,3% de consistência, o pH foi ajustado para 5,5-6 com  $SO_2/H_2SO_4$  ou  $SO_2/NaOH$ , e folhas feitas à mão foram formadas e secadas por 12 horas até 9-10% de umidade num recinto ambientalmente controlado ( $50 \pm 2\%$  de umidade relativa e  $23 \pm 1^\circ C$ ). Testes de reversão da alvura foram realizados em conformidade com o método Tappi UM 200, mediante a utilização de 10 repetições (4 h,  $105 \pm 3^\circ C$ , 0% de umidade relativa). Os resultados dos testes de reversão foram expressos em porcentagem de perda de alvura em todo o teste de reversão acelerada, ou como coeficiente de amarelecimento (PCN), em conformidade com a norma Tappi TIS 017-10. O teor de metal da polpa foi medido de acordo com o procedimento SCAN-CM 38:96. O número kappa, a alvura, a viscosidade e o teor de xilana da polpa foram determinados de acordo com os métodos padrão da Tappi T236 cm-85, T525 om-92, T 230 om-94 e T249 cm-85, respectivamente. Os teores de ácidos hexenurônicos e de cloro organicamente ligado (OX) da polpa foram medidos de

*This paper addresses such issues using data collected at UFV Pulp and Paper Laboratory and the pertinent literature. The main purpose of the work is to present a progress on eucalyptus kraft pulp bleaching through a critical review of the state-of-the-art and emerging technologies.*

## EXPERIMENTAL

*Two brown pulp samples of kappa number c.a. 17 and various oxygen delignified eucalyptus kraft pulps (industrial and laboratory made) of kappa number in the range of 9-11 were used throughout this study. Single/double stage oxygen delignification (O), ozone bleaching (Z/E and Z/D), pressurized peroxide bleaching (EPO and PO), hot chlorine dioxide ( $D_{HT}$ ) and hot acid hydrolysis followed by chlorine dioxide ( $A_{HT}/D$ ) stages were performed with 280-300 g oven dried pulp samples in a teflon-lined mixer/reactor (Quantum Technologies, model Mark V). The charges of chemicals were added to the reactor after the desired pulp temperature was reached and the reaction pressure was adjusted with oxygen when necessary. After the pre-established reaction time elapsed, the reactor pressure was released, the pulp was discharged into a 150 mesh screening box and 300 mL of liquor were squeezed from the pulp for analysis. Chlorine dioxide/chlorine (DC), chlorine dioxide (D), atmospheric alkali extraction (E, EP) and hydrogen peroxide (P) bleaching stages were performed in polyethylene bags. In all cases, the required amounts of water and reagents were mixed with the pulp at room temperature and the mixtures heated to the desired temperature in a microwave oven. The samples were then placed in a heating bath for the desired reaction time. All bleaching stages were carried out in duplicate and inter-stage washings simulated a vacuum filter operating at a dilution factor of two (inlet and outlet consistencies of 2% and 12.5%, respectively). After bleaching, pulp was diluted to 0.3% consistency, pH was adjusted to 5.5-6 with  $SO_2/H_2SO_4$  or  $SO_2/NaOH$ , and handsheets were formed and dried for 12 hours to 9-10% humidity in an environmentally controlled room ( $50 \pm 2\%$  relative humidity and  $23 \pm 1^\circ C$ ). Brightness reversion tests were performed in conformity with Tappi UM 200 method using 10 repetitions (4 h,  $105 \pm 3^\circ C$ , 0% relative humidity). Reversion results were expressed as percent brightness loss across the accelerated reversion test or as post color number (PCN), in conformity with Tappi standard TIS 017-10. Pulp metal content was measured according to the SCAN-CM 38:96 procedure. Pulp kappa number, brightness, viscosity and xylan contents were determined according to Tappi T236 cm-85, T525 om-92, T 230 om-94, and T249 cm-85 standard methods, respectively. Pulp contents of hexenuronic acids and bound chlorine (OX) were measured according to the*

acordo com os métodos HUT (42) e PTS-RH: 012/90 (26), respectivamente. Os rendimentos de branqueamento foram determinados indiretamente, mediante a análise dos valores TOC do filtrado de branqueamento. Os valores AOX, DBO, DQO e TOC do efluente foram medidos de acordo com procedimentos ISO.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Modernas plantas de branqueamento de polpa kraft de eucalipto estão habitualmente equipadas com: (1) deslignificação por oxigênio de estágio único (O) ou duplo (O/O); (2) um primeiro estágio de branqueamento, que consiste num estágio de dióxido de cloro em temperatura moderada ( $D_0$ ) ou dióxido de cloro a alta temperatura ( $D_{HT}$ ) ou um tratamento seqüencial de hidrólise ácida a quente e dióxido de cloro quente ( $A_{HT}/D$ ) ou um tratamento seqüencial com ozônio e álcali (Z/E) ou um tratamento seqüencial com ozônio e dióxido de cloro (Z/D); (3) um segundo estágio de branqueamento, que consiste numa extração oxidante com peróxido de hidrogênio (EP), extração oxidante com oxigênio e peróxido (EPO) ou extração pressurizada com peróxido (PO); um terceiro estágio de branqueamento com dióxido de cloro em reator único ( $D_1$ ) ou com dois reatores, sem lavagem entre estágios ( $D_N/D$ ); (5) um quarto estágio de branqueamento com dióxido de cloro ( $D_2$ ) ou peróxido de hidrogênio (P). O quarto estágio é opcional e necessário somente quando for necessária uma alvura de 92% ISO. Há algumas variações destas estratégias básicas, mas a esmagadora maioria das fábricas de celulose que branqueiam eucalipto as utiliza.

### Deslignificação por oxigênio

A deslignificação por oxigênio tem sido implementada em estágio único ou duplo. No caso de polpas de eucalipto que contêm quantidades significativas de ácidos hexenurônicos (HexA's), o segundo estágio é um tanto ineficiente. Depois de ter sido tratada no primeiro estágio de oxigênio, a polpa contém um resíduo muito pequeno de lignina, consistindo o número kappa remanescente, em sua maior parte, em ácidos hexenurônicos. O oxigênio não reage com os ácidos hexenurônicos (48). O segundo estágio de oxigênio tem pouco impacto sobre o número kappa, porque a quantidade de lignina remanescente é pequena e bem-distribuída pela parede da célula. Contudo, o segundo estágio aprimora a alvura, o que constitui um trunfo no sentido de um avanço na seqüência de branqueamento. Os resultados indicados na Tabela 1 para as amostras A (alto teor de HexA's) e B (baixo teor de HexA's), respectivamente, ilustram a questão. A amostra B tem baixo teor de HexA's e um segundo estágio de oxigênio lhe é realmente benéfico, mas a amostra A tem um teor muito elevado de HexA's e um segundo estágio redundante em pouco benefício para a mesma. O processo de estágio duplo é, de fato, muito apropriado para madeiras de fibras longas, uma vez que o número kappa após o primeiro estágio de oxigênio é ainda bem alto, consistindo, em sua maior parte, em lignina. Para madeiras de fibras curtas, o uso de um segundo estágio de oxigênio é sempre questionável e depende significativamente do teor efetivo de lignina da polpa.

O desenvolvimento da tecnologia de deslignificação por oxigênio para polpa kraft de eucalipto concentrou-se na evo-

*HUT (42) and PTS-RH: 012/90 (26) methods, respectively. Bleaching yields were determined indirectly via analysis of bleaching filtrate TOC values. Effluent AOX, BOD, COD and TOC were measured according to ISO procedures.*

## RESULTS AND DISCUSSION

*Modern eucalyptus kraft pulp bleach plants are usually equipped with: (1) single (O) or double (O/O) oxygen delignification; (2) a first bleaching stage comprised of a conventional chlorine dioxide stage ( $D_0$ ) or hot chlorine dioxide bleaching at high temperature ( $D_{HT}$ ) or a sequential treatment with hot acid hydrolysis and chlorine dioxide ( $A_{HT}/D$ ) or a sequential treatment with ozone and alkali (Z/E) or a sequential treatment with ozone and chlorine dioxide (Z/D); (3) a second bleaching stage comprised of oxidative extraction with hydrogen peroxide (EP), oxidative extraction with oxygen and peroxide (EPO) or peroxide pressurized extraction (PO); a third bleaching stage with one chlorine dioxide reactor ( $D_1$ ) or with two reactors, without inter-stage washing ( $D_N/D$ ); (5) a fourth bleaching stage with chlorine dioxide ( $D_2$ ) or hydrogen peroxide (P). The fourth stage is optional and required only when brightness of 92% ISO are needed. There are some variations of these basic strategies, but the large majority of the pulp mills that bleach eucalyptus use them.*

### Oxygen delignification

*Oxygen delignification has been implemented in single or double stage. For eucalyptus pulps that contain significant amounts of hexenuronic acids (HexA's), the second stage is rather ineffective. After being treated in the first oxygen stage, the pulp contains very little lignin left, with the remaining kappa number being comprised mostly of hexenuronic acids. Oxygen does not react with hexenuronic acids (48). The second oxygen stage has little impact on kappa number because the remaining lignin quantity is small and well distributed in the cell wall. However, the second stage improves brightness, which is a useful asset ahead in the bleaching sequence. The results shown in Table 1 for samples A (high HexA's) and B (low HexA's), respectively, illustrate the point. Sample B has low HexA's content and does benefit from a second oxygen stage, but sample A has very high HexA's content and benefits little from a second stage. The double stage process is in fact very well fitted for softwoods since the kappa number after the first oxygen stage is still quite high and comprised mostly of lignin. For hardwoods, the use of a second oxygen stage is always questionable and depends significantly on pulp actual lignin content.*

*The development of oxygen delignification technology for eucalyptus kraft pulp has centered on the*

lução de sistemas de dois estágios para incrementar o grau de deslignificação. Um dos fatores determinantes para isto é o desejo de aumentar o rendimento da polpa mediante a finalização do cozimento kraft com um número kappa mais alto do que o normal, continuando-se a deslignificação com oxigênio até números kappa com os quais outros agentes de branqueamento podem assumir. Isto está exemplificado pelo trabalho de Colodette *et al.* (48), que ilustra a seletividade superior da deslignificação por oxigênio, em relação à do cozimento kraft. O ganho de rendimento, derivado da interrupção do cozimento em kappa 19, em vez de 15,5, e de prosseguir com a deslignificação por oxigênio, foi de 2-2,5%. Além disso, o estudo demonstrou claramente que o número kappa, na entrada da planta de branqueamento, não é grandemente afetado pelo número kappa na saída do digestor, uma vez que a eficiência da deslignificação por oxigênio é muito maior para as polpas de números kappa mais altos (48). Tendências similares têm sido observadas por outros pesquisadores em relação a polpas de madeiras de fibras longas. (7).

#### Eficiência da Lavagem

Modernas plantas de branqueamento de polpa kraft de eucalipto estão habitualmente equipadas com equipamentos de lavagem do nível atual da técnica, que fornecem polpa à planta de branqueamento com valores DQO (demanda química de oxigênio) tão baixos quanto 5 kg O<sub>2</sub>/t a.s. de polpa. Contudo, a lavagem de polpa marrom e pós-oxigênio de fábricas mais antigas está habitualmente sobrecarregada, não sendo incomum encontrar plantas de branqueamento com

*evolution of two-stage systems for increased degrees of delignification. One of the drivers for this is the desire to increase pulp yield by terminating the kraft cook at a higher than normal kappa number and using the more selective oxygen stage to complete the delignification to kappa numbers at which other bleaching agents can take over. This is exemplified by the work of Colodette et al. (48) that illustrates the superior selectivity of oxygen delignification relative to that of kraft pulping. The yield benefit of stopping the cook at kappa 19 instead of 15.5 and following the delignification with oxygen was 2-2.5%. Furthermore, the study clearly demonstrated that the kappa number entering the bleach plant is not greatly affected by the out of digester kappa number since oxygen delignification efficiency is much higher for the higher kappa pulps (48). Similar trends have been observed by other workers in connection with softwood pulps (7).*

#### Washing Efficiency

*Modern eucalyptus kraft pulp bleach plants are usually equipped with state-of-the-art washing equipments, which deliver pulp to the bleach plant with COD values as low as 5 kg O<sub>2</sub>/t pulp. However, the brown stock and post-oxygen washing of older mills are usually overloaded and it is not uncommon to find bleach plants with carry over COD to the bleach plant in the range of 20-30 kg O<sub>2</sub>/t pulp. Carry over COD can be very harmful to the bleaching operation.*

**Tabela 1. Deslignificação por oxigênio de estágio único (O), comparado com o duplo (O/O), para duas amostras de polpa kraft de eucalipto bem-lavadas e extraídas em DCM, contendo quantidades diferentes de ácidos hexenurônicos / Table 1. Single (O) vs double (O/O) stage oxygen delignification for two well-washed and DCM extracted eucalyptus kraft pulp samples containing different amounts of hexenuronic acids.**

Características da polpa antes e após a deslignificação por oxigênio / Pulp characteristics before and after oxygen delignification	Amostra A / Sample A			Amostra B / Sample B		
	Marrom / Brown	O	O/O	Marrom / Brown	O	O/O
N.º Kappa total / Total Kappa N.º	17,2	11,7	11,2	17,4	10,8	9,5
N.º Kappa da lignina / Lignin Kappa N.º	9,9	4,6	4,0	15,1	8,8	7,5
N.º Kappa dos HexA's / HexA's Kappa N.º	7,3	7,1	7,2	2,3	2,0	2,0
Viscosidade, mPa.s / Viscosity, mPa.s	55,0	35,8	27,3	39,7	27,8	23,8
Alvura, % ISO / Brightness, % ISO	36,4	51,4	53,4	29,8	48,8	52,5
Queda do Kappa durante o estágio de O, % Kappa drop across O-stage, %	-	32,0	34,9	-	37,9	45,4
Queda da viscosidade durante o estágio de O, % Viscosity drop across O-stage, %	-	34,9	50,4	-	30,0	40,1
Ganho de alvura, % ISO / Brightness gain, % ISO	-	15,0	17,0	-	19,0	22,7
Perda de rendimento do estágio de O, % O-stage yield loss, %	-	1,8	2,0	-	2,0	2,2

O: 10% de consistência, 100°C, 45 min, 1,8% de O<sub>2</sub>, 1,8% de NaOH, 500 kPa.

O/O: 10% de consistência, 100/100°C, 45/45 min, 1,8/0,9% de O<sub>2</sub>, 1,8/0% de NaOH, 500/600 kPa.

O: 10% consistency, 100°C, 45 min, 1.8% O<sub>2</sub>, 1.8% NaOH, 500 kPa.

O/O: 10% consistency, 100/100°C, 45/45 min, 1.8/0.9% O<sub>2</sub>, 1.8/0% NaOH, 500/600 kPa.

DQO de transporte para a planta de branqueamento na faixa de 20-30 kg de O<sub>2</sub>/t a.s. de polpa. A DQO de transporte pode ser muito prejudicial para a operação de branqueamento. Avaliações feitas em nosso laboratório indicaram um aumento de consumo de cloro ativo da ordem de 0,085% para cada unidade de DQO transportada com a polpa deslignificada por oxigênio. Por exemplo, uma polpa bem lavada, com um valor de DQO de 5 kg de O<sub>2</sub>/t a.s. de polpa, consumiu 1,7% (base peso seco da polpa) menos cloro ativo do que uma polpa insuficientemente lavada, com um valor DQO de 25 kg de O<sub>2</sub>/t a.s. de polpa (Fig. 1). Este resultado enfatiza a grande importância de uma boa lavagem antes da operação de branqueamento. Cifras semelhantes têm sido reportadas em outras análises (43,33).

#### **Deslignificação Adicional após o Estágio de Oxigênio**

A deslignificação por oxigênio de polpa kraft de eucalipto tem estado limitada a números kappa na faixa de 9-10 por motivos de seletividade. Assim sendo, para baixar o número kappa antes do branqueamento ECF é necessário adotar outras técnicas e outros produtos químicos. O branqueamento com enzimas está se tornando crescentemente popular nos Estados Unidos. Atualmente, há mais de 20 fábricas que usam xilanases nos EUA (5) e muitas outras em outras partes do mundo. Para polpa kraft de eucalipto, não tem havido muito interesse na implementação de branqueamento por xilanase. Xilanases são habitualmente aplicadas no tanque de alta densidade após a deslignificação por oxigênio, requerendo, portanto, baixo investimento de capital. Obtém-se uma ligeira redução do número kappa, mas a economia de produtos químicos no branqueamento ECF subsequente pode atingir no máximo 20% de cloro ativo (5).

Peróxido ácido catalisado com sais de molibdênio (Estágio P<sub>Mo</sub>) também apresenta um bom potencial para uma redução adicional do número kappa (25). A Tabela 2 indica que um tratamento de uma polpa de eucalipto deslignificada por oxigênio de kappa 11 com o estágio P<sub>MO</sub> reduziu o número kappa para 3,2, dependendo da dose de Mo e do tempo de reação. A viscosidade da polpa também diminuiu, porém até valores aceitáveis. Estudos de otimização adicionais em nosso laboratório resultaram em melhoras significativas da viscosidade. Um recente ensaio industrial com tal tratamento, numa fábrica de polpa kraft de eucalipto branqueada, reproduziu os resultados laboratoriais e mostrou potencial desta tecnologia no sentido de reduzir custos de branqueamento.

#### **Branqueamento ECF**

O branqueamento ECF é dominante, mas há variações consideráveis na maneira pela qual o branqueamento ECF é praticado para polpa kraft de eucalipto. A deslignificação por oxigênio, mais uma seqüência básica do tipo D(EPO)DD parece predominar, mas há variações, particularmente nos modos de aplicação de dióxido de cloro no primeiro estágio e de aplicação de peróxido de hidrogênio no segundo estágio. Em plantas de branqueamento mais antigas, o primeiro estágio de cloro têm sido substituído por dióxido de cloro ou ozônio. No caso de ozônio, a substituição tem sido total (Z/E) ou parcial (Z/D). Em alguns casos, o estágio D<sub>2</sub> foi

*Evaluations done in our laboratory indicated an increase in active consumption in the order of 0.085% for each unit COD carried over with the oxygen delignified pulp. For example, a well washed pulp having a COD of 5 kg O<sub>2</sub>/odt pulp consumed 1.7% lesser active chlorine than a poorly washed pulp having a COD of 25 kg O<sub>2</sub>/odt pulp (Fig. 1). This result emphasizes the great importance of good washing prior to the bleaching operation. Similar numbers have been reported in other reviews (43, 33).*

#### **Further Delignification after Oxygen Stage**

*Oxygen delignification of eucalyptus kraft pulp has been limited to kappa numbers in the range of 9-10 for selectivity reasons. Thus, lowering the kappa number prior to ECF bleaching requires the use of other techniques and other chemicals. Enzyme bleaching is becoming increasingly popular in the United States. Currently there are over 20 mills using xylanases in the USA (5) and many others in other parts of the world. For eucalyptus kraft pulp, there has not been much interest towards implementation of xylanase bleaching. Xylanases are usually applied in the high density chest after oxygen delignification, thus requiring low capital investment. A slight kappa number reduction is achieved but chemical savings in subsequent ECF bleaching can reach 20% active chlorine (5).*

*Acid peroxide catalyzed with molybdenum salts (P<sub>Mo</sub> stage) also show good potential for further reducing kappa number (25). Table 2 shows that a treatment of an oxygen delignified eucalyptus pulp of kappa 11 with the P<sub>Mo</sub> stage resulted in kappa reduction up to 3.2, depending upon Mo dose and reaction time. Pulp viscosity also decreased, but ended at acceptable values for bleached grade eucalyptus pulps. Further optimization studies in our lab have led to significant viscosity improvements. A recent mill trial with such a treatment in a bleached eucalyptus kraft pulp mill has reproduced the lab results and showed potential of this technology to decrease bleaching costs.*

#### **ECF Bleaching**

*ECF bleaching is dominant, but there are considerable variations in the way ECF bleaching is practiced for eucalyptus kraft pulp. Oxygen delignification plus a core sequence of the D(EPO)DD type seems to predominate, but there are variations, particularly in the modes of chlorine dioxide application in the first stage and hydrogen peroxide application in the second stage. In older bleach plants the first chlorine stage has been replaced by chlorine dioxide or ozone. In the case of ozone the replacement has been total (Z/E) or partial (Z/D). In some cases the D<sub>2</sub> stage has been replaced by a final P-stage. Newer bleach plants already come with hot acid/chlorine dioxide in the first stage (D<sub>H+</sub> or A<sub>H+</sub>/D technologies) instead of*

substituído por um estágio final P. Plantas de branqueamento mais novas já vêm com ácido/dióxido de cloro quentes no primeiro estágio (tecnologias  $D_{HT}$  ou  $A_{HT}/D$ ), em vez de um estágio  $D_0$  convencional de 30 minutos. Somente um número limitado de fábricas, que estão interessadas em minimizar o consumo de água, recorrem à utilização de ozônio como o primeiro estágio de branqueamento. Neste caso, a escolha tem recaído sobre as seqüências OZ/EDP e OZ/(EP)DP, sendo o ozônio implementado com alta consistência.

Algumas seqüências de branqueamento alternativas têm sido recentemente propostas para polpa kraft de eucalipto, principalmente em função de dois fatores

primordiais: (1) redução dos custos de capital e (2) facilitação do fechamento do circuito de água da fábrica. Para minimizar os custos de capital, foram propostas seqüências que consistem em apenas dois estágios de branqueamento, tais como D/Q(PO),  $D_{HT}/Q(PO)$  e Z/ED. Embora estas seqüências permitam a obtenção da alvura plena da polpa, seus requisitos químicos são consideravelmente maiores do que os necessários para o branqueamento com uma seqüência convencional de quatro estágios, e as polpas produzidas apresentam baixa estabilidade da alvura. Para facilitar o fechamento do circuito de água da fábrica, foram propostas algumas seqüências que não contêm o primeiro estágio de branqueamento com dióxido de cloro ( $D_0$ ). Estas incluem as seqüências  $A_{HT}(EOP)DP$ , Z/(EO)DD e Z/(EO)DP. Nos três casos, os filtrados tanto do primeiro, como do segundo estágio de branqueamento podem ser parcialmente reciclados para recuperação, assim minimizando o consumo de água e o volume de tratamento de efluentes.

### Primeiro Estágio de Branqueamento

A tecnologia preferida para o branqueamento ECF de polpa kraft de eucalipto é uma seqüência básica do tipo D(EPO)DD. Esta seqüência apresenta muitas variantes. O estágio  $D_0$  pode ser convencional (30 min, 50-70°C) ou a alta temperatura (120 min, 90-95°C), para melhorar a remoção dos ácidos hexenurônicos da polpa. Quando for operado a

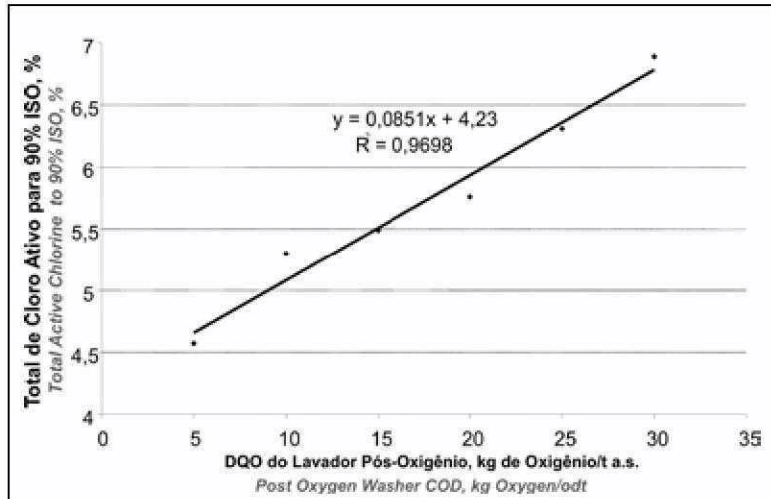


Figura 1. Impacto do transporte de DQO do lavador pós-oxigênio sobre o consumo total de cloro ativo com a seqüência D(EP)D para atingir 90,00% de alvura conforme ISO. Polpa kraft industrial deslignificada por oxigênio ( $kappa$  10,3, HexA's 59,4 mmol/kg, ajustes de DQO feitos com licor industrial consumido).  $D_0$  = 10% de consistência, 70°C, 30 min, pH 3,0, fator  $kappa$  0,26; (EP): 10% de consistência, 80°C, 120 min, pH 10,5, 0,3% de  $H_2O_2$ ;  $D_1$ : 10% de consistência, 80°C, 120 min, pH 4,5. | *Figure 1. Impact of post oxygen washer COD carryover on total active chlorine consumption with the sequence D(EP)D to achieve 90.00% ISO brightness. Industrial oxygen delignified kraft pulp ( $kappa$  10.3, HexA's 59.4 mmol/kg, COD adjustments done with industrial spent liquor).  $D_0$  = 10% consistency, 70°C, 30 min, pH 3.0,  $kappa$  factor 0.26; (EP): 10% consistency, 80°C, 120 min, pH 10.5, 0.3%  $H_2O_2$ ;  $D_1$ : 10% consistency, 80°C, 120 min, pH 4.5.*

a convencional 30-min  $D_0$  stage. Only a limited number of mills, which are interested in minimizing water consumption, resort to using ozone as the first bleaching stage. In this case, the choice has been the OZ/EDP and OZ/(EP)DP sequences with ozone being implemented at high consistency.

Some alternate bleaching sequences have been recently proposed for eucalyptus kraft pulp, motivated mainly by two major forces: (1) decreasing capital costs and (2) facilitating mill closure. To minimize capital costs, sequences comprised of only two

bleaching stages such as D/Q(PO),  $D_{HT}/Q(PO)$  and Z/ED have been proposed. Although these sequences allow for the achievement of full pulp brightness, their chemical requirements are considerably higher than those required for bleaching with a conventional four-stage sequence and the pulps produced show low brightness stability. To facilitate mill closure a few sequences that do not contain the first chlorine dioxide bleaching stage ( $D_0$ ) have been proposed. These include the  $A_{HT}(EOP)DP$ , Z/(EO)DD and Z/(EO)DP ones. In all three cases, the filtrates from both the first and second bleaching stages can be cycled back to recovery, thus minimizing water consumption and effluent treatment volume.

### First Bleaching Stage

The preferred technology for ECF bleaching of eucalyptus kraft pulp is a core sequence of the D(EPO)DD type. There are many nuances to this sequence. The  $D_0$  stage may be conventional (30 min, 50-70°C) or at high temperature (120 min, 90-95°C) to extend removal of pulp hexenuronic acid. When operated at high temperature, it can be done in two different ways, namely: the  $D_{HT}$  (also designated  $D^*$  or  $D/A_{HT}$ ) and the  $A_{HT}/D$  technologies. Although they are

uma alta temperatura, ele pode ser realizado de duas maneiras diferentes, a saber: as tecnologias  $D_{HT}$  (também designadas por  $D^*$  ou  $D/A_{HT}$ ) e  $A_{HT}/D$ . Ainda que em princípio elas sejam semelhantes, há diferenças na aplicação (Fig. 2 e 3). Enquanto o primeiro conceito requer um investimento de capital ligeiramente mais baixo e menos ácido sulfúrico/clorídrico para operar, o desempenho dos dois conceitos tem sido um assunto de muito debate.

Um estudo recente (28) indicou que a tecnologia  $D_{HT}$  é mais eficiente do que a  $A_{HT}/D$  no sentido de reduzir produtos químicos, perda de rendimento e AOX de efluentes e de aumentar a estabilidade da alvura. As seqüências  $D(EPO)D$ ,  $A_{HT}/D(EPO)D$  e  $D_{HT}(EPO)D$  foram comparadas e indicaram consumos totais de cloro ativo (inclusive  $H_2O_2$ ) de 4,34, 4,14 e 3,74%, respectivamente. De acordo com estes dados, o estágio  $A_{HT}/D$  economiza cerca de 4,6%, enquanto o  $D_{HT}$  economiza 13,8% do total de cloro ativo usado na seqüência. Os criadores da tecnologia  $A_{HT}/D$  declaram uma economia de cloro ativo da ordem de 45% no branqueamento ECF de polpa kraft de bétula, quando o estágio  $A_{HT}$  é realizado de modo ideal (47). Eles também sustentam (45) que uma fábrica de celulose sul-americana reportou uma economia de >30% de cloro ativo em sua nova linha de fibras de eucalipto, que utiliza o estágio de pré-branqueamento  $A_{HT}/D$ .

Tem sido postulado que as grandes diferenças nos resultados entre as duas tecnologias, ao serem aplicadas à polpa kraft de eucalipto, podem ser rastreadas a diferenças em matérias-primas, sendo o tipo de polpa de eucalipto usado em ensaios laboratoriais e operação industrial a causa primordial das diferenças reportadas (29). Os resultados apresentados na Tabela 3 indicam que o tipo de polpas de eucalipto realmente afeta o desempenho do branqueamento, um fato muito bem fundamentado na literatura especializada. Todavia, as diferenças ocorrem independentemente da tecnologia de branqueamento ECF que esteja sendo utilizada. As diferenças nos consumos de produtos químicos de branqueamento entre as tecnologias  $D_o$ ,  $A_{HT}/D$  e  $D_{HT}$  indicaram uma tendência semelhante para todas as polpas (amostras A-G), sendo os benefícios devidos às tecnologias de branqueamento com ácido quente/dióxido de cloro significativos somente para as polpas mais fáceis de serem branqueadas (amostras A-D). Um outro ponto importante a ser mencionado é que em nenhum dos casos a economia de cloro ativo, devida às tecnologias de branqueamento

similar, in principle, there are differences in the application (Figs. 2 and 3). While the first concept requires a slightly lower capital investment and less sulfuric/hydrochloric acid to operate, the performance of the two concepts has been a matter of much debate.

A recent study (28) indicated that the  $D_{HT}$  technology is more effective than the  $A_{HT}/D$  in decreasing chemicals, yield loss and effluent AOX and increasing brightness stability. The sequences  $D(EPO)D$ ,  $A_{HT}/D(EPO)D$  and  $D_{HT}(EPO)D$  were compared and showed total active chlorine consumptions (including  $H_2O_2$ ) of 4.34%, 4.14% and 3.74%, respectively. According to this data, the  $A_{HT}/D$  stage saves about 4.6% while the  $D_{HT}$  saves 13.8% of the total active chlorine used in the sequence. The creators of the  $A_{HT}/D$  technology claim active chlorine savings in the order of 45% in the ECF bleaching of birch kraft pulp when the  $A_{HT}$  stage is optimally performed (47). They also claim (45) that a South American pulp mill reported savings of >30% active chlorine at their new eucalyptus fiberline that uses the  $A_{HT}/D$ -prebleaching stage.

It has been postulated that the large differences in results between the two technologies as applied to eucalyptus kraft pulp can be traced to differences in raw materials, with the type of eucalyptus pulp used in lab trials and industrial operation being the major cause of differences reported (29). The results shown in Table 3 indicate that the type of eucalyptus pulps indeed affect bleaching performance, a fact quite well established in the specialized literature. However, the differences occur regardless the ECF bleaching technology being used. The differences in bleaching chemical consumptions among  $D_o$ ,  $A_{HT}/D$  and  $D_{HT}$  technologies showed a similar trend for all pulps (Samples A-G), with the benefits due to the hot acid/chlorine dioxide bleaching technologies being slightly significant for the pulps easier to bleach only (samples A-D). Another important point to mention is that in none of the cases, the active chlorine savings due to hot acid/hot chlorine dioxide bleaching technologies ( $A_{HT}/D$  or  $D_{HT}$ ) exceeded 14%, in disagreement to the >30% reported industrially for eucalyptus (10).

Tabela 2. Resultados do desempenho do estágio  $P_{Mo}$  (10% de consistência, 90°C, 1,0% de  $H_2O_2$ , pH 3,1-3,3), aplicado a uma polpa kraft de eucalipto deslignificada por oxigênio ( $kappa$  11, HexA's 58,4 mmol/kg, viscosidade 35,7 mPa.s, alvura 51,5% ISO). / Table 2. Results of  $P_{Mo}$  stage (10% consistency, 90°C, 1.0%  $H_2O_2$ , pH 3.1-3.3) performance applied to an oxygen delignified eucalyptus kraft pulp ( $kappa$  11, HexA's 58.4 mmol/kg, viscosity 35.7 mPa.s, brightness 51.5% ISO).

Tempo de reação, h / Reaction time, h	2	2	3	3	4	4
Mo, % / Mo, %	0,01	0,02	0,01	0,02	0,01	0,02
Alvura, % ISO / Brightness, % ISO	64,1	64,1	63,4	62,9	63,2	62,3
Kappa N. <sup>o</sup> / Kappa N <sup>o</sup>	4,4	3,6	3,7	3,3	3,4	3,2
Viscosidade, mPa.s / Viscosity, mPa.s	23,7	23,0	21,0	20,9	20,8	20,6
HexA's, mmol/kg / HexA's, mmol/kg	15,0	10,3	10,9	7,9	5,3	4,9
Perda de rendimento, % / Yield loss, %	1,9	1,9	2,0	2,0	2,0	2,1

com ácido quente/dióxido de cloro quente ( $A_{HT}/D$  ou  $D_{HT}$ ), excedeu 14%, em desacordo com os >30% reportados industrialmente para eucalipto (10).

A economia de cloro ativo que se deve à tecnologia de branqueamento com dióxido de cloro quente parece desaparecer para polpas muito difíceis de serem branqueadas (amostras E-G). De fato, estágios quentes podem tornar o branqueamento mais difícil (amostra G). O aumento do fator kappa no estágio  $D_0$  de 0,20 para 0,26 traz o mesmo benefício que o estágio de ácido quente ( $A_{HT}/D$ ) para polpas fáceis de serem branqueadas (amostras A-D). O benefício de usar um fator kappa elevado se mantém independentemente do fato de a polpa ser fácil ou difícil de ser branqueada (amostras A-G). O benefício de aumentar o fator kappa tem sido demonstrado por outros pesquisadores em relação ao branqueamento de polpa kraft de eucalipto até uma alvura elevada (41-9). A ordem de eficiência para as polpas fáceis de serem branqueadas (amostras A-D) é  $D_{HT} > A_{HT}/D = D_{HKF} > D_{LKF}$  (HKF e LKF designam fatores kappa altos e baixos, respectivamente). Para as amostras difíceis de serem branqueadas (E-G), o melhor método parece ser o estágio convencional  $D_0$ , operado com um fator kappa elevado.

A partir dos resultados apresentados na Tabela 3, vê-se que polpas que têm números kappa e teores de HexA's semelhantes apresentam branqueabilidades muito diferentes, dependendo de sua origem. Polpas cozidas em laboratório são aparentemente mais fáceis de serem branqueadas do que as de cozimento industrial. A natureza da lignina é o fator primordial que afeta a demanda de produtos químicos no branqueamento de polpa kraft de eucalipto, sendo os ácidos hexenurônicos de pouca importância. Isso explica por que estágios quentes não afetam significativamente o consumo de produtos químicos de branqueamento, particularmente em caso de amostras de polpa de baixa branqueabilidade. Nos casos em que estágios quentes têm mais efeito não é muito improvável que ligninas solúveis em ácido sejam removidas da polpa mediante hidrólise de ácido quente. Estudos com polpas kraft de *Eucalyptus globulus* também indicaram a pouca importância de HexA's no branqueamento ECF (11).

As grandes diferenças de branqueabilidade entre as várias polpas são bastante intrigantes, mas reais. As diferenças foram vistas no laboratório, mas também são verdadeiras nas fábricas das quais as amostras foram extraídas. Uma vez que o número kappa e o teor de HexA's das várias polpas não variaram significativamente e os estágios de ácido quente tiveram muito pouco impacto sobre a branqueabilidade, a única possibilidade que restou para explicar estes fatos é realmente a estrutura da lignina residual. Portanto, a origem da madeira e a tecnologia de fabricação de polpa são as únicas explicações possíveis para diferenças tão grandes, um assunto que ainda está para ser investigado. As grandes diferenças de branqueabilidade entre várias polpas de madeiras de fibras curtas também têm sido observadas por outros pesquisadores (27), que também sustentam que a eficiência do branqueamento com dióxido de cloro quente depende muitíssimo do tipo de fibras de madeira de fibras curtas que estiver sendo pesquisado.

Em relação ao consumo de produtos químicos, as seqüências que começam com a tecnologia Z/D são de longe

*Active chlorine savings due to hot chlorine dioxide bleaching technology seem to disappear for pulps very difficult to bleach (samples E-G). In fact, hot stages can make bleaching more difficult (sample G). Increasing kappa factor in the  $D_0$  stage from 0.20 to 0.26 has the same benefit as hot acid stage ( $A_{HT}/D$ ) for easy to bleach pulps (Samples A-D). The benefit of using a high kappa factor maintains regardless of the pulp being easy or difficult to bleach (samples A-G). The benefit of increasing kappa factor has been shown by other workers in connection with eucalyptus kraft pulp bleaching to high brightness (41-9)). The order of efficiency for the easy to bleach pulps (samples A-D) is  $D_{HT} > A_{HT}/D = D_{HKF} > D_{LKF}$  (HKF and LKF designates high and low kappa factors, respectively). For the difficult to bleach samples (E-G) the best approach seems to be conventional  $D_0$  stage run at high kappa factor.*

*From the results presented in Table 3 it is seen that pulps having similar kappa numbers and HexA's contents show very different bleachabilities, depending upon their origin. Laboratory cooked pulps are apparently easier to bleach than industrial cooked ones. Lignin nature is the major factor affecting chemical demand in eucalyptus kraft pulp bleaching, with hexenuronic acids being of little importance. That explains why hot stages do not significantly affect bleaching chemical consumption, particularly for pulp samples of low bleachability. In those cases where hot stages have more effect is not very unlikely that acid soluble lignins are removed from the pulp by hot acid hydrolysis. Studies with *Eucalyptus globulus* kraft pulps have also indicated the low importance of HexA's in ECF bleaching (11).*

*The large bleachability differences among the various pulps is rather intriguing but real. The differences were seen in the lab but they are also true in the mills the samples were extracted from. Since kappa number and HexA's content of the various pulps did not vary significantly and that hot acid stages had very little impact on bleachability, the only options left to explain these facts is indeed the residual lignin structure. Therefore, wood origin and pulping technology are the only possible explanations for such large differences, a matter that still remain to be investigated. The large bleachability differences among various hardwood pulps has also been observed by other researchers (27), which also claim that hot chlorine dioxide bleaching efficiency depends very much on the type of hardwood fibers under investigation.*

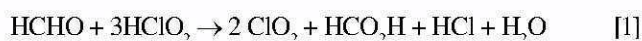
*In regard to chemical consumption, the sequences beginning with the Z/D technology are far more effective than those beginning with the Z/E one (Table 3). However, the latter is more interesting in regard to water consumption and effluent discharge. The choice*

mais eficientes do que as que começam com a tecnologia Z/E (Tabela 3). Contudo, esta última é mais interessante em relação ao consumo de água e à descarga de efluentes. A escolha entre os dois métodos depende de regulamentos ambientais e restrições em termos de disponibilidade de água. A polpa branqueada com a seqüência Z/(EP)DP apresentou alta estabilidade de alvura. Esta tendência também tem sido observada em aplicações comerciais, particularmente quando o estágio final de peróxido é cuidadosamente otimizado (31-32).

Um número limitado de fábricas de celulose implementou o ozônio no primeiro estágio de branqueamento, com substituição total (modo Z/E) ou parcial (modo Z/D) do dióxido de cloro, em seqüências tais como Z/(EP)DP ou Z/D(EPO)D. Algumas variantes destas seqüências podem incluir o acréscimo de um estágio de ácido quente ( $A_{HT}$ ) antes do tratamento com ozônio. Embora a hidrólise ácida reduza a eficiência do estágio de ozônio subsequente, ficou demonstrado comercialmente que a introdução do estágio  $A_{HT}$  pode reduzir os custos de branqueamento da seqüência Z/(EP)DP (30). As motivações principais para incluir ozônio no processo de branqueamento de polpas de eucalipto têm sido a possibilidade de reutilizar parcialmente o efluente do primeiro e do segundo estágios de branqueamento, o baixo teor de OX da polpa e a baixa reversão da alvura de seqüências baseadas em ozônio.

#### O Impacto do Formaldeído no Branqueamento com Dióxido de Cloro

Foi sugerido que a utilização de formaldeído como aditivo no estágio de dióxido de cloro pode reverter em dióxido de cloro alguns derivados que se formaram em reações laterais, aumentando desta maneira a eficiência deste reagente (21). O efeito positivo do formaldeído tem sido atribuído (21) à sua capacidade de regenerar dióxido de cloro a partir de clorito, de acordo com a reação [1]. Observe-se que os produtos de reação [1] são acídicos por natureza e reduzem o pH da reação, se uma quantidade suficiente de NaOH não for previamente adicionada ao sistema. Neste estudo, os resultados foram comparados com base em valores de pH iguais, de modo a evitar tal problema potencial.



Os resultados apresentados na Tabela 4 indicam que o formaldeído é mais eficaz quando for aplicado ao estágio final D das seqüências D(EP)D e  $D_{HT}$ (EP)D. A economia em produtos químicos em função do formaldeído também foi mais visível para a seqüência D(EP)D, em comparação com a seqüência  $D_{HT}$ (EP)D. Considerando-se que ambos os estágios  $D_0$  e  $D_{HT}$  foram operados com pH 3,0 e que o estágio final D ( $D_1$ ) foi operado com pH 4,5, é razoável supor que o melhor desempenho do formaldeído no estágio  $D_1$  se deva a uma maior formação de clorito em tal estágio. Nos estágios operados com pH 3,0, a formação de clorito é mínima, deixando muito pouco espaço para o formaldeído funcionar.

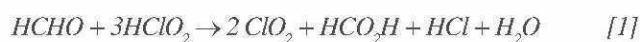
A razão pela qual o formaldeído é menos eficaz quando o estágio de dióxido é realizado por longo tempo/a alta temperatura ( $D_{HT}$ ) não está clara. Provavelmente, se forma

between the two approaches relies upon environmental regulations and water availability constraints. The pulp bleached with the Z/(EP)DP sequence showed high brightness stability. This trend has been also observed in commercial applications, particularly when the final peroxide stage is carefully optimized (31-32).

A limited number of pulp mills have implemented ozone in the first bleaching stage, with total (Z/E mode) or partial (Z/D mode) substitution of chlorine dioxide, in sequences such as Z/(EP)DP or Z/D(EPO)D. Some variants of these sequences may include addition of a hot acid stage ( $A_{HT}$ ) prior to the ozone treatment. Although the acid hydrolysis decreases the efficiency of the subsequent ozone stage, it has been commercially proven that the introduction of the  $A_{HT}$  stage can reduce bleaching costs of the Z/(EP)DP sequence (30). The main motivations to include ozone in the bleaching of eucalyptus pulps has been the possibility of partially reusing the effluent from the first and second bleaching stages and the low pulp OX content and brightness reversion of ozone based sequences.

#### Impact of Formaldehyde on Chlorine Dioxide Bleaching

It has been suggested that use of formaldehyde as additive in the chlorine dioxide stage may convert some byproducts formed in side reactions back to chlorine dioxide, thereby increasing the efficiency of this reagent (21). The positive effect of formaldehyde has been attributed (21) to its capacity to regenerate chlorine dioxide from chlorite, according to reaction [1]. Note that the products of reaction [1] are acidic in nature and will drop the reaction pH if sufficient NaOH is not previously added to the system. In this study, the results were compared at equal pH values so as to avoid such potential problem.



The results shown in Table 4 indicate that formaldehyde is more effective when applied to the final D stage of the sequences D(EP)D and  $D_{HT}$ (EP)D. The chemical savings due to formaldehyde were also more visible for the D(EP)D sequence in relation to the  $D_{HT}$ (EP)D one. Considering that both  $D_0$  and  $D_{HT}$  stages were run at pH 3.0 and that the final D stage ( $D_1$ ) was run at pH 4.5, it is reasonable to assume that formaldehyde better performance in  $D_1$  is due to a larger formation of chlorite in such stage. In the stages run at pH 3.0, formation of chlorite is minimal leaving very small room for formaldehyde to function.

The reason why formaldehyde is less effective when the dioxide stage is performed at high time/temperature ( $D_{HT}$ ) is not clear. Likely, less chlorite is

menos clorito no tratamento  $D_{HT}$  em relação ao  $D_0$ , já que o dióxido de cloro é consumido bastante rapidamente no primeiro caso.

### Segundo Estágio de Branqueamento

O segundo estágio de branqueamento da maioria das plantas de branqueamento de polpa de eucalipto consiste numa extração reforçada com oxigênio (EO), com peróxido (EP) ou com oxigênio/peróxido de baixa pressão (EPO) e de alta pressão (PO). O estágio (EO) é um tanto ineficiente para o branqueamento de polpas de eucalipto, mas a utilização de estágios (EP) está aumentando de forma bastante significativa, particularmente para processos de branqueamento que requerem apenas 0,3-0,5% de  $H_2O_2$ . Em tais casos, é possível consumir quase todo o peróxido dosado sob condições atmosféricas e a tecnologia (EP) é a mais recomendada (Tabela 5). Todavia, plantas de branqueamento que têm pouca capacidade de geração de dióxido de cloro requerem a utilização de altas doses de peróxido na extração (0,8-1,0%), o que requer condições mais severas para consumir o peróxido. Nestes casos, se sugerem sistemas pressurizados e o estágio (PO) é melhor, pois permite temperaturas de 95 °C sob pressão durante todo o tempo de reação.

Em caso de seqüências de branqueamento que principiam por estágios de dióxido de cloro quente ( $A_{HT}/D$  ou  $D_{HT}$ ), é interessante operar o estágio de extração a temperaturas mais altas, para aproveitar a polpa quente. Assim sendo, a seleção da temperatura na extração não está mais limitada pela demanda de vapor, antes pelo desempenho do estágio. Portanto, a temperatura de extração tem de ser cuidadosamente otimizada, levando em conta a dose de peróxido e principalmente o teor de metais de transição existentes na celulose. Temperaturas excessivamente altas podem ser nocivas, pois aceleram as perdas de peróxido através da decomposição. Quando o estágio (PO) foi operado a 90 °C, o consumo global de produtos químicos da seqüência aumentou, não foi encontrado resíduo de peróxido, tendo sido observada uma perda de rendimento maior (Tabela 5). Embora o aumento da perda de rendimento tenha sido bastante pequeno, os dados são absolutamente confiáveis, já que eles

formed in the  $D_{HT}$  treatment in relation to the  $D_0$  one since chlorine dioxide is consumed rather quickly in the former case.

### Second Bleaching Stage

The second bleaching stage of most eucalyptus bleach plants is comprised of an extraction reinforced with oxygen (EO), with peroxide (EP) or with low pressure (EPO) and high pressure (PO) oxygen/peroxide. The (EO) stage is rather ineffective for bleaching eucalyptus pulps but the use of (EP) stages is growing rather significantly, particularly for bleaching processes that requires only 0.3-0.5%  $H_2O_2$ . In such cases, it is possible to consume almost all peroxide dosed under atmospheric conditions, and the (EP) technology is the most recommended (Table 5). However, bleach plants that are short in chlorine dioxide generation capacity require use of high peroxide doses in the extraction (0.8-1.0%), which requires more severe conditions to consume the peroxide. In these cases, pressurized systems are suggested and the (PO) stage is better for it allows temperatures of 95 °C under pressure all along the reaction time.

For bleaching sequences starting with hot chlorine dioxide stages ( $A_{HT}/D$  or  $D_{HT}$ ) it is interesting to run the extraction stage at higher temperatures to take advantage of the hot pulp. Thus, the choice of temperature in the extraction is no longer limited by steam demand but rather by the stage performance. Therefore, the extraction temperature must be carefully optimized, taking into account peroxide dose and especially the content of transition metals existing in the pulp. Too high temperatures can be harmful for it accelerates peroxide losses through decomposition. When the (PO) stage was run at 90 °C the overall chemical consumption of the sequence increased, no peroxide residual was found and a higher yield loss was observed (Table 5). Although the increase in yield loss was rather small, the data are quite reliable since they were obtained

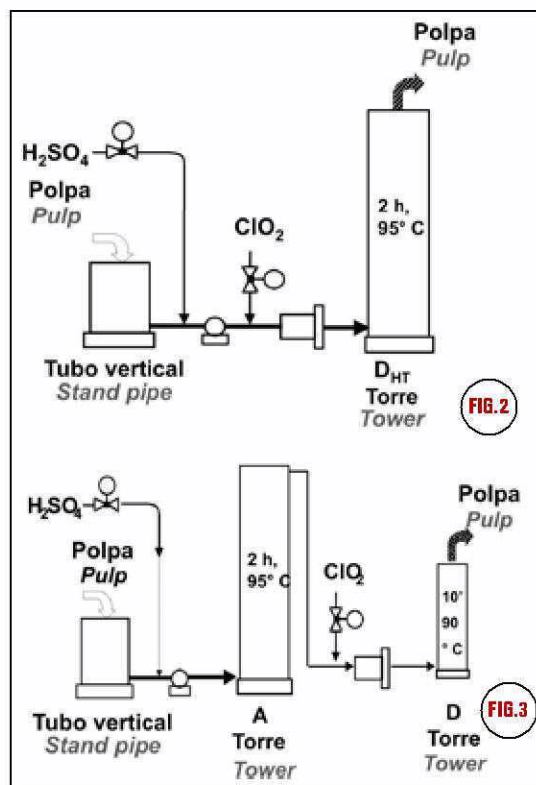


Figura 2. A tecnologia  $D_{HT}$  para o primeiro estágio de branqueamento de uma moderna planta de branqueamento ECF.

Figura 3. A tecnologia  $A_{HT}/D$  para o primeiro estágio de branqueamento de uma moderna planta de branqueamento ECF.

Figure 2. The  $D_{HT}$  technology for the first bleaching stage of a modern ECF bleach plant.

Figure 3. A tecnologia  $A_{HT}/D$  para o primeiro estágio de branqueamento de uma moderna planta de branqueamento ECF.

foram obtidos por uma técnica muito precisa, ou seja, mediante a determinação do total de carbono orgânico (TOC) presente nos filtrados de branqueamento. Um relatório detalhado a respeito desta técnica está contido na referência (24). Uma outra técnica que pode ser usada para quantificar a perda de rendimento é a quantificação da demanda química de oxigênio (DQO) presente nos filtrados de branqueamento, relacionando-a indiretamente a perdas de rendimento (40).

by a very precise technique, namely by determination of the total organic carbon (TOC) present in the bleaching filtrates. A detailed report about this technique is given in reference (24). Another technique that can be used to quantify yield loss is through quantification of the chemical oxygen demand (COD) present in the bleaching filtrates, and indirectly relating it to yield losses (40).

**Tabela 3. Demanda total de cloro ativo (%)<sup>\*</sup> para branquear várias amostras de polpa de eucalipto deslignificada por oxigênio, para atingir 90,0% de alvura ISO, com várias seqüências. / Table 3. Total active chlorine demand (%)<sup>\*</sup> for bleaching various oxygen delignified eucalyptus pulp samples to reach 90.0% ISO brightness, with various sequences.**

Tecnologia de Branqueamento <i>Bleaching Technology</i>	<i>E.globulus</i> Lab.	<i>E.grandis</i> Lab.	<i>E.urograndis</i> Lab.	<i>E.spp.</i> Inds.	<i>E.spp.</i> Inds.	<i>E.spp.</i> Inds.	<i>E.spp.</i> Inds
Caract. da amostra <i>Sample charact</i>	A	B	C	D	E	F	G
N.º kappa / <i>Kappa n.º</i>	10,2	10,4	10,2	10,5	10,3	10,1	10,3
HexA's mmol/kg <i>HexA's mmol/kg</i>	55,8	54,3	57,1	67,2	59,4	63,1	52,8
DQO, kg de O <sub>2</sub> /t a.s. <i>COD, kg O<sub>2</sub>/odt</i>	4,5	4,2	4,6	8,7	9,3	8,8	22,4
Demanda de Cl <sub>2</sub> ativo, % <i>Act. Cl<sub>2</sub> demand, %</i>	A	B	C	D	E	F	G
D(EP)D <sup>1</sup>	3,20	3,43	3,57	3,89	5,57	6,56	7,74
D(EP)D <sup>2</sup>	2,83	3,05	3,23	3,59	5,19	6,12	7,19
A <sub>HT</sub> /D(EP)D <sup>3</sup>	2,82	3,04	3,25	3,61	5,38	6,59	7,98
D <sub>HT</sub> (EP)D <sup>4</sup>	2,75	2,98	3,16	3,51	5,31	6,42	7,91
Z/D(EP)D <sup>5</sup>	-	-	-	4,31	-	-	-
Z/(EP)DP <sup>6</sup>	-	-	-	5,62	-	-	-

<sup>\*</sup>Total de Cl<sub>2</sub> ativo = ClO<sub>2</sub>\*2,63 + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>\*2,09 + O<sub>3</sub>\*2,63

<sup>1</sup>D<sub>0</sub> = 10% de consistência, 70°C, 30 min, pH 3,0, fator kappa 0,20; (EP): 10% de consistência, 80°C, 120 min, pH 10,5, 0,3% de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; D<sub>1</sub>: 10% de consistência, 80°C, 120 min, pH 4,5.

<sup>2</sup>D<sub>0</sub> = 10% de consistência, 70°C, 30 min, pH 3,0, fator kappa 0,26; (EP): 10% de consistência, 80°C, 120 min, pH 10,5, 0,3% de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; D<sub>1</sub>: 10% de consistência, 80°C, 120 min, pH 4,5.

<sup>3</sup>A<sub>HT</sub>/D = 10% de consistência, (95/90°C), (110/10) min, pH 3,0, fator kappa 0,20; (EP): 10% de consistência, 80°C, 120 min, pH 10,5, 0,3% de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; D<sub>1</sub>: 10% de consistência, 80°C, 120 min, pH 4,5.

<sup>4</sup>D<sub>HT</sub> = 10% de consistência, 95°C, 120 min, pH 3,0, fator kappa 0,20; (EP): 10% de consistência, 80°C, 120 min, pH 10,5, 0,3% de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; D<sub>1</sub>: 10% de consistência, 80°C, 120 min, pH 4,5.

<sup>5</sup>Z/D = 10% de consistência, 45°C, 1 min, pH 3,0, 0,4% de O<sub>3</sub>, 0,6% de ClO<sub>2</sub>; (EP): 10% de consistência, 80°C, 120 min, pH 10,5, 0,3% de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; D<sub>1</sub>: 10% de consistência, 80°C, 120 min, pH 4,5, 0,4% de ClO<sub>2</sub>.

<sup>6</sup>Z/(EP) = 40/10% de consistência, 40/70°C, 2/30 min, pH 3,0/10,0, 0,6% de O<sub>3</sub>/0,6% de NaOH, 0,3% de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; D: 10% de consistência, 80°C, 120 min, pH 4,5, 0,9% de ClO<sub>2</sub>; P: 10% de consistência, 80°C, 120 min, pH 10,0, 0,5% de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

<sup>\*</sup>Total active Cl<sub>2</sub> = ClO<sub>2</sub>\*2.63 + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>\*2.09 + O<sub>3</sub>\*2.63

<sup>1</sup>D<sub>0</sub> = 10% consistency, 70°C, 30 min, pH 3.0, kappa factor 0.20; (EP): 10% consistency, 80°C, 120 min, pH 10.5, 0.3% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; D<sub>1</sub>: 10% consistency, 80°C, 120 min, pH 4.5.

<sup>2</sup>D<sub>0</sub> = 10% consistency, 70°C, 30 min, pH 3.0, kappa factor 0.26; (EP): 10% consistency, 80°C, 120 min, pH 10.5, 0.3% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; D<sub>1</sub>: 10% consist., 80°C, 120 min, pH 4.5.

<sup>3</sup>A<sub>HT</sub>/D = 10% consistency, (95/90°C), (110/10) min, pH 3.0, kappa factor 0.20; (EP): 10% consistency, 80°C, 120 min, pH 10.5, 0.3% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; D<sub>1</sub>: 10% consistency, 80°C, 120 min, pH 4.5.

<sup>4</sup>D<sub>HT</sub> = 10% consistency, 95°C, 120 min, pH 3.0, kappa factor 0.20; (EP): 10% consistency, 80°C, 120 min, pH 10.5, 0.3% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; D<sub>1</sub>: 10%

O uso de oxigênio na extração é desnecessário para polpas tratadas com dióxido de cloro quente ( $A_{HT}/D$  ou  $D_{HT}$ ) no primeiro estágio (Tabela 5). O oxigênio é um agente deslignificante muito útil quando é aplicado nos estágios de extração de linhas de branqueamento de polpa de madeira de fibras longas. A polpa de madeira de fibras longas contém um número kappa relativamente alto (4-6 unidades), que consiste substancialmente em lignina, quando atinge o primeiro estágio de extração. Por outro lado, polpa de eucalipto entra no primeiro estágio de extração com números kappa muito baixos (1,5-3,0), que consistem substancialmente em ácidos hexenurônicos. Uma vez que o oxigênio não reage com ácidos hexenurônicos (12), o seu papel, ao ser aplicado no primeiro estágio de extração, é muito pequeno. O oxigênio pode efetivamente reduzir a eficiência da extração reforçada com peróxido em polpas

*The use of oxygen in the extraction is unnecessary for pulps treated with hot chlorine dioxide ( $A_{HT}/D$  or  $D_{HT}$ ) in the first stage (Table 5). Oxygen is a very helpful delignifying agent when applied in the extraction stages of softwood bleaching lines. Softwood pulp contains a sizeable kappa number (4-6 units), largely comprised of lignin, when it reaches the first extraction stage. On the other hand, eucalyptus pulp enters the first extraction stage with very low kappa numbers (1.5-3.0), which are largely comprised of hexenuronic acids. Since oxygen does not react with hexenuronic acids (12), it has very little role when applied in the first extraction stage. Oxygen may actually impair peroxide reinforced extraction efficiency in pulps containing large quantities of manganese.*

**Tabela 4. Efeito da adição de formaldeído nos estágios  $D_0/D_{HT}$  e  $D_1$  das seqüências de branqueamento  $D(EP)D$  e  $D_{HT}(EP)D$ , para atingir 90,0% de alvura ISO, com uma polpa de eucalipto deslignificada por oxigênio\***

*Table 4. Effect of adding formaldehyde in the  $D_0/D_{HT}$  and  $D_1$  stages of the  $D(EP)D$  and  $D_{HT}(EP)D$  bleaching sequences to reach 90.0% ISO brightness with an oxygen delignified eucalyptus pulp\**

Branqueamento <i>Bleaching</i>	Parâmetro de branqueamento <i>Bleaching parameter</i>	Sem formaldeído <i>No Formaldehyde</i>	1% de formaldeído aplicado em $D_0$ ou $D_{HT}$ <i>1% Formaldehyde Applied in <math>D_0</math> or <math>D_{HT}</math></i>	1% de formaldeído aplicado em $D_1$ <i>1% Formaldehyde Applied in <math>D_1</math></i>
$D(EP)D^1$	Tot. de $Cl_2$ ativo, %** <i>Tot. act. <math>Cl_2</math>, %**</i>	3,89	3,53	3,22
	Viscosidade, mPa.s <i>Viscosity, mPa.s</i>	16,3	16,0	16,4
	Reversão, % ISO <i>Reversion, % ISO</i>	2,5	2,6	2,7
	Perda de rendimento, % <i>Yield loss, %</i>	1,9	2,0	2,0
$D_{HT}(EP)D^2$	Tot. de $Cl_2$ ativo, % <i>Tot. act. <math>Cl_2</math>, %</i>	3,51	3,48	3,18
	Viscosidade, mPa.s <i>Viscosity, mPa.s</i>	14,8	14,5	15,1
	Reversão, % ISO <i>Reversion, % ISO</i>	2,0	1,9	1,9
	Perda de rendimento, % <i>Yield loss, %</i>	2,2	2,3	2,3

\* Kappa 10,5, HexA's 67,2 mmol/kg, alvura 53,5% ISO e viscosidade 36,8 mPa.s.

\*\*Total de  $Cl_2$  ativo =  $ClO_2 * 2,63 + H_2O_2 * 2,09$

<sup>1</sup> $D_0$  = 10% de consistência, 70°C, 30 min, pH 3,0, fator kappa 0,20; (EP): 10% de consistência, 80°C, 120 min, pH 10,5, 0,3% de  $H_2O_2$ ;  $D_1$ : 10% de consistência, 80°C, 120 min, pH 4,5.

<sup>2</sup> $D_{HT}$  = 10% de consistência, 95°C, 120 min, pH 3,0, fator kappa 0,20; (EP): 10% de consistência, 80°C, 120 min, pH 10,5, 0,3% de  $H_2O_2$ ;  $D_1$ : 10% de consistência, 80°C, 120 min, pH 4,5.

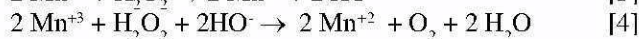
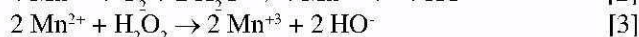
\*Kappa 10.5, HexA's 67.2 mmol/kg, brightness 53.5% ISO and viscosity 36.8 mPa.s.

\*\*Total active  $Cl_2$  =  $ClO_2 * 2.63 + H_2O_2 * 2.09$

<sup>1</sup> $D_0$  = 10% consistency, 70°C, 30 min, pH 3.0, kappa factor 0.20; (EP): 10% consistency, 80°C, 120 min, pH 10.5, 0.3%  $H_2O_2$ ;  $D_1$ : 10% consistency, 80°C, 120 min, pH 4.5.

<sup>2</sup> $D_{HT}$  = 10% consistency, 95°C, 120 min, pH 3.0, kappa factor 0.20; (EP): 10% consistency, 80°C, 120 min, pH 10.5, 0.3%  $H_2O_2$ ;  $D_1$ : 10% consistency, 80°C, 120 min, pH 4.5.

que contêm grandes quantidades de manganês. Wekeza & Ni's (49) propõem que o oxigênio acelera a decomposição do peróxido através do mecanismo redox, apresentado abaixo (reações 2-4). A produção de  $Mn^{3+}$  mediante oxigênio complica a estabilização do peróxido pelo magnésio, que é eficiente para evitar a decomposição do peróxido catalisada pelo  $Mn^{2+}$ , mas não é eficiente no caso do  $Mn^{3+}$ .



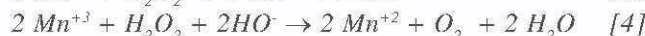
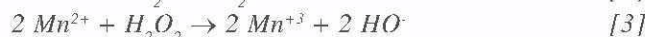
A utilização de sulfato de magnésio no estágio (PO) melhorou o seu desempenho (Tabela 5). De acordo com Lidén & Öhman (23), isto era de se esperar, considerando-se que precipitados de magnésio (hidróxidos, carbonatos) são eficientes em neutralizar o impacto negativo sobre a estabilidade do peróxido causada pelo manganês presente na polpa, particularmente na forma de  $Mn^{2+}$ . O magnésio presente em precipitados que se formam sob as condições alcalinas do branqueamento com peróxido é substituído isomorficamente por  $Mn^{2+}$ . De fato, resíduos maiores de peróxido foram observados no experimento que tinha magnésio como aditivo (Tabela 5).

Em caso de seqüências que utilizam ozônio no primeiro estágio, o uso de peróxido na extração não se difundiu. Por exemplo, a maior planta de branqueamento do mundo que contém um estágio de ozônio branqueia com a seqüência Z/EDP. Um estudo recente (14) indicou, porém, que o uso de peróxido na extração de tal seqüência, de modo a convertê-lo na seqüência Z/(EP)DP, reduz os custos e a demanda global de produtos químicos de branqueamento e diminui o teor de OX da polpa branqueada.

### Branqueamento Final

O branqueamento final de polpas kraft de eucalipto pode ser realizado de várias maneiras diferentes, a saber: D,  $D_N/D$ , DD,  $D_ND$ , DP e DED. Embora os métodos de três e dois estágios tenham sido populares no passado, a tendência atual é no sentido do método de um estágio, para minimizar o investimento de capital. O D e o  $D_N/D$  são ambos métodos de um estágio, uma vez que eles requerem somente um sistema de lavagem. Os métodos de um estágio são os de custos de capital mais baixos, embora eles apresentem baixa flexibilidade e custos operacionais mais altos. Desvios do número kappa no digestor podem complicar a consecução da alvura objetivada, já que há poucas oportunidades para corrigir o problema ao longo da seqüência. Da mesma forma, polpas branqueadas com apenas um estágio de branqueamento final tendem a apresentar baixa estabilidade da alvura. Dentre os métodos de dois estágios (DD e DP), o DP tem sido considerado como o mais interessante, por garantir uma elevada alvura final e uma boa estabilidade da alvura (37, 35). Pretensamente, o branqueamento final DP também produz polpa branqueada de melhor refinabilidade e resistência à tração, comparado, por exemplo, com o método DD (18). Para uma estabilidade da alvura aprimorada, sugere-se o uso de alta temperatura nos estágios D<sub>2</sub> e P, bem como elevada carga de peróxido e alto resíduo de peróxido no estágio P (38).

Wekeza & Ni's (49) propose that oxygen accelerates peroxide decomposition through the redox mechanism shown below (reactions 2-4). The production of  $Mn^{3+}$  by oxygen complicates peroxide stabilization by  $Mg^{2+}$ , which is more effective in stabilizing peroxide against  $Mn^{2+}$  but not so effective against  $Mn^{3+}$ .



The use of magnesium sulfate in the (PO) stage improved its performance (Table 5). According to Lidén & Öhman (23) this should be expected given that magnesium precipitates (hydroxides, carbonates) are effective in counteracting the negative impact on peroxide stability of manganese presents in the pulp, particularly in the form of  $Mn^{2+}$ . Magnesium presents in precipitates formed under the alkaline conditions of peroxide bleaching is replaced isomorphically by  $Mn^{2+}$ . In fact, higher peroxide residuals were observed in the experiment having magnesium as an additive (Table 5).

For sequences having ozone as the first stage, the use of peroxide in the extraction has not been widespread. For example, the world's largest bleach plant containing ozone stage bleaches with the sequence Z/EDP. Recent study (14) has indicated, however, that the use of peroxide in the extraction of such sequence, converting it into the Z/(EP)DP, reduces overall bleaching chemicals demand and costs, and decreases bleached pulp OX content.

### Final Bleaching

Final bleaching of eucalyptus kraft pulps can be done in several different ways, namely: D,  $D_N/D$ , DD,  $D_ND$ , DP and DED. Although the three and two-stage approaches were popular in the past, the trend nowadays is for the one stage approach to minimize capital investment. The D and  $D_N/D$  are both one-stage approaches since they require only one washing system. The one-stage approaches are the lowest capital costs although they show low flexibility and higher operating costs. Kappa number excursions in the digester may complicate brightness target achievement since there are few opportunities to correct the problem along the sequence. Also, pulps bleached with only one final bleaching stage tend to present low brightness stability. Among the two-stage approaches (DD and DP), the DP one has been considered the most interesting since they warrant high final brightness and good brightness stability (37, 35). Purportedly, the DP final bleaching also produces bleached pulp of better refinability and tensile strength as compared for example with the DD approach (18). For improved brightness stability, it is suggested the use of high

A Tabela 6 apresenta uma comparação entre várias alternativas de branqueamento final em relação ao consumo global de produtos químicos de branqueamento, custos relativos de produtos químicos e ao rendimento, viscosidade e estabilidade da alvura da polpa. É evidente que a seqüência de custos relativos de branqueamento mais baixos é a que termina por um único estágio final de dióxido de cloro. O uso de um estágio final de peróxido eleva o custo global do branqueamento, porque o branqueamento com peróxido não requer somente peróxido, mas também hidróxido de sódio.

#### Estabilidade da alvura

Polpas kraft de eucalipto, branqueadas até alvura elevada, podem apresentar, em certas condições, uma baixa estabilidade da alvura (6-39). As causas de tal problema não foram identificadas na maioria dos casos e, portanto, a implementação de soluções definitivas não tem sido possível. A interação de fatores ambientais, tais como luz UV, temperatura e umidade com a lignina residual da polpa, ácidos urônicos e carboidratos oxidados tem sido postulada como a causa principal da reversão (15). Portanto, a natureza química da polpa branqueada pode afetar significativamente a estabilidade da alvura da polpa.

A estabilidade da alvura foi avaliada em polpas kraft de eucalipto deslignificadas por oxigênio, totalmente branqueadas (90-90,5% ISO) pelas seqüências (DC)(PO)DD, (DC)(PO)DP, D(PO)DD, D(PO)DP, D<sub>HT</sub>(PO)DD, D<sub>HT</sub>(PO)DP, A<sub>HT</sub>/D(PO)DD e A<sub>HT</sub>/D(PO)DP, mediante a realização de testes de reversão térmica com 20 repetições para cada seqüência (Tabela 7). Detalhes sobre este estudo são apresentados na referência (13). Um estágio final P aprimora a estabilidade da alvura. Alguns grupos redutores, presentes nas polpas totalmente branqueadas, são provavelmente a causa primordial da reversão. Polpa branqueada com a seqüência (DC)(PO)DD apresentava baixa estabilidade da alvura, apesar de conter somente vestígios de ácidos hexenurônicos e lignina. Estágios de ácido quente/dióxido de cloro quente aprimoraram a estabilidade da alvura da polpa, mas somente em seqüências sem um estágio final P.

A Tabela 7 relaciona valores de reversão de polpa branqueada (PCN) e composição química medida por número kappa e teores de ácidos hexenurônicos (HexA's), grupos redutores (expressos como índice de cobre), grupos carboxila, orgânicos clorados (OX) e xilanas. O número kappa residual da polpa não teve correlação com a reversão em nenhuma medida. Seqüências de branqueamento que terminam por um estágio final P apresentaram os valores mais altos para o número kappa, e, não obstante, os valores PCN mais baixos. Da mesma forma, não existe uma relação clara entre a estabilidade da alvura e o teor de ácidos hexenurônicos (HexA's) da polpa. De fato, as seqüências que terminam por um estágio final P tendiam a produzir polpas de teores de HexA's mais altos e estabilidades da alvura mais elevadas do que seqüências que terminam por um estágio final D. Por exemplo, a polpa branqueada com a seqüência (DC)(PO)DD apresentava um número kappa e níveis de HexA's muito baixos e uma reversão muito alta da alvura, ao passo que ocorreu o oposto com a polpa branqueada pela seqüência D(PO)DP.

temperature in D<sub>2</sub> and P stages, and high peroxide charge and high peroxide residual in the P stage (38).

Table 6 shows a comparison among various final bleaching alternatives in regard to overall bleaching chemical consumption, relative chemical costs, and pulp yield, viscosity and brightness stability. It is apparent that the lowest relative bleaching cost sequence is the one ending with a single final chlorine dioxide stage. The use of final peroxide stage increases overall bleaching cost because peroxide bleaching does not require only peroxide but also sodium hydroxide.

#### Brightness Stability

Eucalyptus kraft pulps bleached to high brightness under certain conditions may show poor brightness stability (6-39). The causes of such problem have not been identified in most cases and therefore implementation of definitive solutions has not been possible. The interaction of environmental factors such as UV light, temperature and humidity with pulp residual lignin, uronic acids and oxidized carbohydrates has been postulated as the main cause of reversion (15). Therefore, the chemical nature of the bleached pulp may significantly affect pulp brightness stability.

Brightness stability was evaluated in oxygen-delignified eucalyptus kraft pulps, fully bleached (90-90.5% ISO) by the sequences (DC)(PO)DD, (DC)(PO)DP, D(PO)DD, D(PO)DP, D<sub>HT</sub>(PO)DD, D<sub>HT</sub>(PO)DP, A<sub>HT</sub>/D(PO)DD and A<sub>HT</sub>/D(PO)DP by running heat reversion tests with 20 repetitions for each sequence (Table 7). Details about this study are presented in reference (13). A final P stage improves brightness stability. Some reducing groups present in the fully bleached pulps are likely the major cause of reversion. Pulp bleached with the sequence (DC)(PO)DD had low brightness stability despite containing only trace amounts of hexenuronic acids and lignin. Hot acid/hot chlorine dioxide stages improved pulp brightness stability, but only in sequences without a final P stage.

Table 7 lists bleached pulp reversion values (PCN) and chemistry measured by kappa number and contents of hexenuronic acids (HexA's), reducing groups (expressed as copper number), carboxyl groups, chlorinated organics (OX) and xylans. Pulp residual kappa number did not correlate to any extent with reversion. Bleaching sequences ending with a final P stage showed the highest values for kappa number and yet the lowest PCN values. Also, no clear relationship exists between brightness stability and pulp hexenuronic acid (HexA's) content. In fact, the sequences ending with a final P stage tended to produce pulps of higher HexA's contents and higher brightness stabilities than sequences ending with a final D stage. For example, the pulp bleached with

**Tabela 5. Resultados do branqueamento de uma polpa kraft de eucalipto deslignificada por oxigênio\* para 90,0% ISO, com as seqüências D<sub>HT</sub>(EO)D, D<sub>HT</sub>(EP)D, D<sub>HT</sub>(EPO)D, D<sub>HT</sub>(PO)D. / Table 5. Bleaching results of an oxygen delignified eucalyptus kraft pulp\* to 90.0% ISO, with the D<sub>HT</sub>(EO)D, D<sub>HT</sub>(EP)D, D<sub>HT</sub>(EPO)D, D<sub>HT</sub>(PO)D sequences.**

Desempenho do branqueamento Bleaching Performance	D <sub>HT</sub> (EO)D	D <sub>HT</sub> (EP)D	D <sub>HT</sub> (EPO)D	D <sub>HT</sub> (PO)D	D <sub>HT</sub> (PO)D	D <sub>HT</sub> (PO)D
	(EO) sem/ w/o Mg, 80°C	(EP) sem/ w/o Mg, 80°C	(EPO) sem/ w/o Mg, 80°C	(PO) sem/ w/o Mg, 80°C	(PO) sem/ w/o Mg, 80°C	(PO) sem/ w/o Mg, 90°C
Total de Cl <sub>2</sub> ativo, %** Total act. Cl <sub>2</sub> , %**	4,53	3,51	3,55	3,55	3,38	3,64
Viscosidade, mPa.s Viscosity, mPa.s	15,7	14,8	15,4	15,6	17,6	13,5
Reversão, % ISO Reversion, % ISO	1,8	2,0	2,1	2,0	1,8	2,3
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> residual, % Residual H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , %	-	7	2	3	20	0
Perda de rendimento, % Yield loss, %	2,1	2,2	2,2	2,3	2,2	2,4

\*Kappa 10,5, HexA's 67,2, alvura 53,5% ISO e viscosidade 36,8 mPa.s.

\*\*Total de Cl<sub>2</sub> ativo = ClO<sub>2</sub>\*2,63 + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>\*2,09.

D<sub>HT</sub> = 10% de consistência, 95°C, 120 min, pH 3,0, fator kappa 0,20; (EO): 10% de consistência, 80°C, 120 min, pH 10,5; (EP): 10% de consistência, 80°C, 120 min, pH 10,5, 0,3% de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; (EPO): 10% de consistência, 80°C, 120 min, pH 10,5, 0,3% de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; (PO): 10% de consistência, 80 e 90°C, 120 min, pH 10,5, 0,3% de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 0 e 0,15% de MgSO<sub>4</sub>; D<sub>1</sub>: 10% de consist., 80°C, 120 min, pH 4,5.

\*Kappa 10,5, HexA's 67,2, brightness 53.5% ISO and viscosity 36.8 mPa.s.

\*\*Total active Cl<sub>2</sub> = ClO<sub>2</sub>\*2.63 + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>\*2.09.

D<sub>HT</sub> = 10% consistency, 95°C, 120 min, pH 3.0, kappa factor 0.20; (EO): 10% consistency, 80°C, 120 min, pH 10.5; (EP): 10% consistency, 80°C, 120 min, pH 10.5, 0.3% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; (EPO): 10% consistency, 80°C, 120 min, pH 10.5, 0.3% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; (PO): 10% consistency, 80 and 90°C, 120 min, pH 10.5, 0.3% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 0 and 0.15% MgSO<sub>4</sub>; D<sub>1</sub>: 10% consistency, 80°C, 120 min, pH 4.5.

**Tabela 6. Desempenho do branqueamento de uma polpa kraft de eucalipto deslignificada por oxigênio\* para 90,0% ISO, com as seqüências D<sub>HT</sub>(EP)D, D<sub>HT</sub>(EP)D<sub>N</sub>/D, D<sub>HT</sub>(EP)DD e D<sub>HT</sub>(EP)DP. / Table 6. Bleaching performance of an oxygen delignified eucalyptus kraft pulp\* to 90.0% ISO, with the D<sub>HT</sub>(EP)D, D<sub>HT</sub>(EP)DN/D, D<sub>HT</sub>(EP)DD and D<sub>HT</sub>(EP)DP sequences.**

Desempenho do branqueamento Bleaching Performance	D <sub>HT</sub> (EP)D	D <sub>HT</sub> (EP)D <sub>N</sub> /D	D <sub>HT</sub> (EP)DD	D <sub>HT</sub> (EP)DP
Total de Cl <sub>2</sub> ativo, %** Total act. Cl <sub>2</sub> , %**	3,51	3,30	3,10	3,32
Custo de branqueamento relativo, % Relative Bleaching cost, %	100	102,5	103,0	103,8
Viscosidade, mPa.s Viscosity, mPa.s	14,8	15,6	16,0	14,5
Reversão, % ISO Reversion, % ISO	2,0	2,0	1,7	1,4
Perda de rendimento, % Yield loss, %	2,2	2,1	2,2	2,5

\*Kappa 10,5, HexA's 67,2, alvura 53,5% ISO e viscosidade 36,8 mPa.s.

\*\*Total de Cl<sub>2</sub> ativo = ClO<sub>2</sub>\*2,63 + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>\*2,09.

D<sub>HT</sub> = 10% de consistência, 95°C, 120 min, pH 3,0, fator kappa 0,20; (EO): 10% de consistência, 80°C, 120 min, pH 10,5; (EP): 10% de consistência, 80°C, 120 min, pH 10,5, 0,3% de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; (EPO): 10% de consistência, 80°C, 120 min, pH 10,5, 0,3% de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; (PO): 10% de consistência, 80 e 90°C, 120 min, pH 10,5, 0,3% de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 0 e 0,15% de MgSO<sub>4</sub>; D<sub>1</sub>: 10% de consistência, 80°C, 120 min, pH 4,5; D<sub>N</sub>/D: 10% de consistência, 80°C, 60→5/60 min, pH 4,0→9,0/4,5; D<sub>2</sub>: 10% de consistência, 80°C, 120 min, pH 4,5.

\*Kappa 10,5, HexA's 67,2, brightness 53.5% ISO and viscosity 36.8 mPa.s.

\*\*Total active Cl<sub>2</sub> = ClO<sub>2</sub>\*2.63 + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>\*2.09.

D<sub>HT</sub> = 10% consistency, 95°C, 120 min, pH 3.0, kappa factor 0.20; (EO): 10% consistency, 80°C, 120 min, pH 10.5; (EP): 10% consistency, 80°C, 120 min, pH 10.5, 0.3% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; (EPO): 10% consistency, 80°C, 120 min, pH 10.5, 0.3% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; (PO): 10% consistency, 80 and 90°C, 120 min, pH 10.5, 0.3% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 0 and 0.15% MgSO<sub>4</sub>; D<sub>1</sub>: 10% consistency, 80°C, 120 min, pH 4.5; D<sub>N</sub>/D: 10% consistency, 80°C, 60→5/60 min, pH 4.0→9.0/4.5; D<sub>2</sub>: 10% consistency, 80°C, 120 min, pH 4.5.

Os resultados deste trabalho com polpa de madeira de eucalipto não corroboram a forte evidência reportada na literatura recente (46-4), de que HexA's desempenham um papel muito importante em relação à estabilidade da alvura de várias polpas de madeiras do norte. Diferenças de polpas de madeira podem explicar os resultados contraditórios, uma vez que a própria madeira é um fator importante que afeta a reversão (6). Além disso, o tipo de processo de branqueamento (ECF, TCF etc.), em termos de comparação, pode impactar as conclusões do efeito de HexA's sobre a reversão. Por exemplo, comparando-se somente as seqüências D(PO)DD e D<sub>HT</sub>(PO)DD, na Tabela 7, é possível concluir que HexA's desempenham algum papel na reversão. A polpa branqueada por esta última seqüência apresentou um valor PCN 29% menor e um teor de HexA's 46% mais baixo do que a primeira, aparentemente indicando um papel para HexA's na reversão. Contudo, ao serem comparadas as seqüências D(PO)DD e D(PO)DP, é impossível racionalizar o efeito dos HexA's, uma vez que esta última seqüência apresentou um valor PCN 40% mais baixo e um teor de HexA's três vezes maior. É evidente que o estágio final P remove grupos redutores derivados de carboidratos e ligninas, tais como oxixelulose e xilanas oxidadas, e estruturas o-quinóides e p-quinóides geradas e removidas incompletamente no estágio de dióxido de cloro, que caso contrário interagiriam com os HexA's da polpa, assim intensificando a reversão. Em outras palavras, HexA's são problemáticos para a reversão somente se houver grupos redutores em quantidade suficiente na celulose. Um número significativamente maior de estruturas p-quinóides foi detectado (20) na polpa branqueada com dióxido de cloro, em comparação com polpas tratadas com peróxido.

Existe alguma correlação positiva entre o teor de grupos redutores da polpa branqueada e a reversão da alvura. Sistemáticamente, seqüências que têm um estágio final P produziram polpas de reversão mais baixa e teor mais baixo de grupos redutores do que as que terminam por um estágio D (Tabela 7). Esta tendência é consistente com a efetividade reportada de estágios de peróxido alcalino em destruir grupos redutores (22-1). A prova de que o peróxido reagiu com alguns grupos redutores é a redução observada desses grupos e o aumento do teor de carboxila, quando a polpa foi tratada com um estágio final P (Tabela 7). Contudo, o impacto negativo dos grupos redutores sobre a reversão pode ser contrabalançado por outros fatores. Por exemplo, a polpa branqueada pela seqüência (DC)(PO)DD apresentou um PCN somente 4% mais alto do que a branqueada pela seqüência D(PO)DD, apesar do fato de que esta última continha 38% menos grupos redutores do que a primeira. Em outro exemplo, a polpa branqueada pela seqüência D<sub>HT</sub>(PO)DD apresentou uma reversão da alvura muito mais baixa do que a polpa tratada pela seqüência D(PO)DD e, não obstante, ambas continham teores de grupos redutores semelhantes.

O teor de xilana da polpa não foi significativamente afetado pela seqüência de branqueamento, exceto no que se refere a uma ligeira queda nas seqüências que continham estágios de dióxido de cloro quente. Não foi observada qualquer correlação entre o teor de xilana e a estabilidade

the (DC)(PO)DD sequence presented very low kappa number and HexA's levels and very high brightness reversion, while the opposite occurred for the pulp bleached by the D(PO)DP sequence.

The results of this work with eucalyptus wood pulp do not corroborate the strong evidence reported in the recent literature (46-4) that HexA's play a very important role in pulp brightness stability of various northern wood pulps. Wood pulp differences may explain the contradictory results since wood itself is an important factor affecting reversion (6). Furthermore, the type of bleaching process (ECF, TCF, etc.) under comparison may impact the conclusions of HexA's effect on reversion. For example, if one compares only the D(PO)DD and D<sub>HT</sub>(PO)DD sequences in Table 7 it is possible to conclude that HexA's play some role in reversion. The pulp bleached by the latter sequence had a 29% lower PCN value and 46% lower HexA's content than the former, apparently indicating a role for HexA's in reversion. However, when comparing the sequences D(PO)DD with D(PO)DP it is impossible to rationalize the effect of HexA's since the latter sequence showed 40% lower PCN and three folds higher content of HexA's. It is apparent that the final P stage removes reducing groups derived from carbohydrates and lignins such as oxidized cellulose and xylans, and o- and p-quinoid structures generated and incompletely removed in the chlorine dioxide stage that would otherwise interact with pulp HexA's, thus enhancing reversion. In other words, HexA's are troublesome to reversion only if there are enough reducing groups in the pulp. Significantly more p-quinoid structures have been detected (20) in chlorine dioxide bleached pulp compared with peroxide treated ones.

There is some positive correlation between bleached pulp reducing groups content and brightness reversion. Systematically, sequences having a final P stage produced pulps of lower reversion and lower reducing groups content than those ending with a D stage (Table 7). This trend is consistent with the reported effectiveness of alkaline peroxide stages in destroying reducing groups (22-1). Proof that peroxide reacted with some reducing groups is the observed decrease in these groups and increase in carboxyl content when pulp was treated with a final P stage (Table 7). However, the negative impact of reducing groups on reversion may be counterbalanced by other factors. For example, the (DC)(PO)DD bleached pulp showed only 4% higher PCN than the D(PO)DD bleached one despite the fact that the latter contained 38% less reducing groups than the former. In another example, the D<sub>HT</sub>(PO)DD bleached pulp showed much lower brightness reversion than the D(PO)DD pulp and yet both contained similar reducing group contents.

Pulp xylan content was not significantly affected by the bleaching sequence, except for a slight drop

da alvura da polpa, dentro da pequena faixa de variação observada (12,7-13,6%). O teor de orgânicos clorados na polpa branqueada com as várias seqüências variou de acordo com as respectivas necessidades de cloro ativo. Uma rápida vista-de-olhos nas cifras da Tabela 7 transmite a impressão de que polpas que contêm baixos valores de OX tendem a apresentar uma reversão mais baixa. Todavia, a polpa branqueada com a seqüência (DC)(PO)DP também apresentou uma reversão muito baixa, apesar de ter um teor de OX muito alto (284 mg de Cl/kg de polpa). Este assunto continua a ser pesquisado em nossos laboratórios.

De acordo com Süß e Leporini (36), quanto mais alva a polpa, tanto mais estável a alvura se torna, e o processo de branqueamento tem somente um impacto limitado sobre a reversão. Nem o ozônio nem a hidrólise ácida quente afetam negativamente a estabilidade da alvura. Se forem comparadas com base no mesmo nível de alvura, seqüências com estágios quentes D não revertem diferentemente de seqüências com um estágio de ozônio. Há, contudo, um grande impacto do estágio de branqueamento final. Uma polpa branqueada em seu estágio final com dióxido de cloro (D<sub>2</sub>) perde alvura mais provavelmente ao envelhecer do que polpa branqueada com um estágio final P. A razão é a extração aprimorada de "impurezas" de várias espécies sob condições alcalinas. A efetividade do estágio final de lavagem é o fator mais importante para a obtenção de uma boa estabilidade da alvura.

#### **Cloro Organicamente Ligado**

O teor de cloro organicamente ligado da polpa tem sido uma questão de preocupação para fabricantes de polpa comercial branqueada pelo processo ECF. Embora um valor limitativo para OX da polpa não esteja claramente estabelecido no mercado, alguns clientes especiais podem mostrar preferência por polpas que tenham teores de OX mais baixos. Por exemplo, há uma procura limitada pelas chamadas polpas ECF light, que deveriam conter menos de 30 mg de Cl/kg de polpa. Polpas ECF regulares contêm entre 120 e 200 mg de Cl/kg de polpa. Embora não se pague qualquer prêmio por polpas ECF de baixo teor de OX, isto poderá tornar-se um critério no futuro. Assim sendo, há sempre algum interesse em reduzir o teor de OX de polpas branqueadas pelo processo ECF.

Há várias maneiras de minimizar o teor de OX em polpas branqueadas pelo processo ECF. Süß *et al.* (34) apresentaram diversas alternativas, que incluem a minimização do uso de dióxido de cloro mediante a substituição parcial por peróxido de hidrogênio, mas também alternativas mais simples, tais como fortes extrações alcalinas após os estágios de dióxido de cloro e uma lavagem muito meticulosa da celulose.

Cloro organicamente ligado, medido nos filtrados de branqueamento (AOX) e na polpa (OX), é afetado não somente pela quantidade de cloro ativo usado, mas também pelo processo de branqueamento e pela composição química da polpa. Por exemplo, o AOX de efluentes de fábricas de polpa kraft de eucalipto branqueada origina-se em larga medida de ácidos hexenurônicos, ao passo que o valor OX da polpa deriva significativamente da lignina da polpa (8,16). Um estudo recente (2) indicou que uma fração significativa

*in those sequences containing hot chlorine dioxide stages. No correlation was observed between xylan content and pulp brightness stability, within the small range of variation observed (12.7-13.6%). The content of chlorinated organics in the pulp bleached with the various sequences changed according to their active chlorine requirement. A quick look at the numbers in Table 7 gives the impression that pulps containing low OX values tend to present lower reversion. However, the pulp bleached with the (DC)(PO)DP sequence also showed very low reversion despite having a very high OX content (284 mg Cl/kg of pulp). This matter is being further investigated in our laboratories.*

*According to Süß and Leporini (36) the brighter the pulp, the more stable the brightness becomes, and the bleaching process has only a limited impact on reversion. Neither ozone, nor hot acid hydrolysis negatively affect brightness stability. If compared at the same brightness level sequences with hot D stages do not revert differently from sequences with an ozone stage. There is, however, a big impact of the final bleaching stage. A pulp bleached in its final stage with chlorine dioxide (D<sub>2</sub>) more likely loses brightness in ageing than pulp bleached with a final P stage. The reason is the improved extraction of any kind of "impurities" under alkaline conditions. The effectiveness of the final washing stage is the most important factor for obtaining good brightness stability.*

#### **Organically Bound Chlorine**

*The pulp content of organically bound chlorine has been a matter of concern for ECF bleached market pulp manufacturers. Although a limiting value for pulp OX is not clearly established in the market, some especial clients may show preference for pulps having lower OX contents. For example, there is limited demand for the so-called ECF-light pulps, which should contain less than 30 mg Cl/kg pulp. Regular ECF pulps contain between 120 and 200 mg Cl/kg pulp. Although no premium is paid to low OX ECF pulps, this may become criteria in the future. Thus, there is always some interest in decreasing the OX content of ECF bleached pulps.*

*There are several ways to minimize the content of OX in ECF bleached pulps. Süß *et al.* (34) presented several alternatives that include minimization of chlorine dioxide use by partial replacement with hydrogen peroxide but also more simple alternatives such strong alkaline extractions after chlorine dioxide stages and very thorough pulp washing.*

*Organically bound chlorine measured in the bleaching filtrates (AOX) and pulp (OX) is affected not only by the amount of active chlorine used but also by the bleaching process and chemical composition of the pulp. For example, effluent AOX of*

do AOX de efluentes, derivado do branqueamento de polpa kraft de eucalipto, é instável e pode ser removida durante a armazenagem do efluente (10 dias, pH 7, 35°C). Além disso, postulou-se que o AOX facilmente removido provavelmente se origina da cloração de ácidos hexenurônicos, enquanto o AOX estável se origina da lignina (2).

A Tabela 8, extraída da referência (44), indica que a quantidade de AOX presente no filtrado de  $D_{HT}E$  é cerca de 50% inferior à encontrada no filtrado de DE, para determinado fator kappa. Os valores mais baixos de AOX em filtrados de  $D_{HT}E$  aparentemente se devem a dois fatores: 1) geração ligeiramente inferior de orgânicos clorados e (2) conversão de cloro organicamente ligado em cloreto. A geração ligeiramente inferior de orgânicos clorados sob condições de tempo mais longo/temperatura mais alta é explicada pela hidrólise ácida parcial de HexA's, que são importantes fontes de AOX (8-46). A evidência para a segunda hipótese, a mais significativa, é a redução dos níveis de AOX e o aumento simultâneo dos níveis de cloreto do filtrado, com o aumento do tempo de reação a 95 °C (Tabela 8). No fim da reação, foi constatado um nível de cloreto 22,5% mais alto em filtrados de  $D_{HT}E$ . Esse cloreto adicional provavelmente resultou da degradação de compostos orgânicos clorados sob a condição de longo tempo/alta temperatura do estágio  $D_{HT}$ . A conversão de dióxido de cloro em clorato não sofreu uma influência significativa do tempo/temperatura de reação e foi somente 7% inferior no processo  $D_{HT}E$ , enquanto clorito não foi detectado em nenhum dos casos.

A quantidade de OX ligados à polpa após o estágio de extração sofreu uma ligeira influência da condição de longo tempo/alta temperatura de reação. O valor de OX da polpa após  $D_{HT}E$  foi só 9% inferior ao verificado após DE (Tabela 8). Deve-se observar que o teor de OX da polpa foi 34% inferior após  $D_{HT}$  do que após D. Aparentemente, uma fração significativa de OX da polpa, gerados no estágio de dióxido de cloro, é destruída no estágio de extração alcalina. Tem sido demonstrado que o teor de OX da polpa está diretamente relacionado com o teor de lignina residual (8). Portanto, é razoável supor que o teor de lignina nas polpas após DE e  $D_{HT}E$  não tenha diferido significativamente. A diferença entre os valores dos números kappa das polpas nos dois casos provavelmente se deveu a diferenças em seus teores de HexA's.

Um vínculo possível entre o cloro organicamente ligado e a estabilidade da alvura da polpa foi estabelecido num trabalho recente, e este assunto está sendo objeto de pesquisas adicionais (12).

### Carga e Tratabilidade dos Efluentes

A carga e a tratabilidade típicas de efluentes de modernas plantas de branqueamento ECF de eucalipto estão indicadas na Tabela 9 para as seqüências D(EP)DD,  $D_{HT}(EP)DD$ ,  $A_{HT}/D(EP)DD$  e  $A_{HT}D(EP)DD$ . Detalhes a respeito deste estudo podem ser obtidos na referência (17). A celulose usada neste estudo foi de branqueabilidade muito baixa, parcialmente por causa de seu valor de transporte de DQO invulgarmente alto (25,5 kg de  $O_2/t$  a.s. de polpa) na entrada da planta de branqueamento. A dificuldade de branqueamento também foi observada na fábrica de celulose da qual ela foi extraída.

*bleached eucalyptus kraft pulp mills originates largely from hexenuronic acids, whereas pulp OX derives significantly from pulp lignin (8,16). A recent study (2) indicated that a significant fraction of the effluent AOX derived from eucalyptus kraft pulp bleaching is unstable and can be removed during storage of the effluent (10 days, pH 7, 35°C). Furthermore, it was postulated that the easily removed AOX likely originates from the chlorination of hexenuronic acids while the stable AOX originates from lignin (2).*

*Table 8, extracted from reference (44) shows that the quantity of AOX present in the  $D_{HT}E$  filtrate is about 50% lower than that found in the DE filtrate for a given kappa factor. The lower AOX values in  $D_{HT}E$  filtrates is apparently due to two factors: 1) slightly lower chlorinated organics generation and (2) conversion of organically bound chlorine into chloride. The slightly lower generation of chlorinated organics under conditions of higher time/temperature is explained by the partial acid hydrolysis of HexA's, which are important sources of AOX (8-46). Evidence for the second hypothesis, the most significant one, is the reduction of AOX levels and simultaneous increase in filtrate chloride levels, with the increase in reaction time at 95°C (Table 8). At the end of the reaction, a 22.5% higher level of chloride was found in  $D_{HT}E$  filtrates. This additional chloride probably arose from degradation of chlorinated organic compounds under the condition of high time/temperature of the  $D_{HT}$  stage. The conversion of chlorine dioxide into chlorate was not significantly influenced by reaction time/temperature and was only 7% lower in the  $D_{HT}E$  process, while chlorite was not detected in either case.*

*The amount of OX bound to the pulp after the extraction stage was slightly influenced by the high reaction time/temperature condition. The pulp OX value after  $D_{HT}E$  was only 9% lower than after DE (Table 8). It should be noted that the pulp OX content was 34% lower after  $D_{HT}$  than after D. Apparently, a significant fraction of the pulp OX generated in the chlorine dioxide stage is destroyed in the alkaline extraction stage. It has been shown that pulp OX content is directly related to the residual lignin content (8). Therefore, it is reasonable to assume that the lignin content in the pulps after DE and  $D_{HT}E$  did not differ significantly. The difference between pulp kappa number values in the two cases was probably due to differences in their HexA's contents.*

*A possible link between organically bound chlorine and pulp brightness stability has been established in recent work and this matter is being further investigated (12).*

### Effluent Load and Treatability

*Typical effluent load and treatability of modern eucalyptus ECF bleach plants are given in Table 9 for the D(EP)DD,  $D_{HT}(EP)DD$ ,  $A_{HT}/D(EP)DD$  and  $A_{HT}D(EP)DD$  sequences. Details about this study can*

Os consumos totais de cloro ativo foram de 7,1, 8,4, 8,4 e 5,9 %, respectivamente, para as seqüências supracitadas. Estes resultados exemplificam um caso em que estágios de ácido quente/dióxido de cloro quente são nocivos ao desempenho global do branqueamento para polpas mal lavadas.

Uma avaliação da carga orgânica do efluente (DBO, TOC, DQO e cor) até o segundo estágio, D(EP) em comparação com  $D_{HT}(EP)$ , indica que o tratamento  $D_{HT}(EP)$  produz valores ligeiramente mais altos em relação ao D(EP), o que era de se esperar, uma vez que ele reduz o número kappa da polpa em maior medida. Após o tratamento biológico, com exceção de DQO, as diferenças de carga orgânica permaneceram praticamente inalteradas, o que sugere não haver diferença na biodegradabilidade da carga orgânica entre os efluentes de D(EP) e  $D_{HT}(EP)$  (Tabela 9). Contudo, a geração de AOX pelo tratamento  $D_{HT}(EP)$  foi cerca de 36% inferior à do D(EP) (Tabela 9).

A destruição de AOX no estágio  $D_{HT}$  tem sido mostrada por outros pesquisadores (44) e tem sido explicada pela conversão de cloro organicamente ligado em cloreto inorgânico devido às severas condições desse estágio (alta temperatura, longo tempo de retenção). É digno de nota o fato de que, após o tratamento biológico, o teor de AOX dos efluentes de D(EP) e  $D_{HT}(EP)$  tinha virtualmente a mesma quantidade de AOX (Tabela 9). Em outras palavras, a eficiência da remoção de AOX do efluente de D(EP) foi muito maior do que a da remoção do efluente de  $D_{HT}(EP)$ . É evidente que a

be obtained in reference (17). The pulp used in this study was of very low bleachability, partially because of its unusually high COD carryover value (25.5 kg  $O_2$ /odt pulp) entering the bleach plant. The bleaching difficulty has also been observed at the pulp mill from where it was extracted. Total active chlorine consumptions were 7.1, 8.4, 8.4 and 5.9%, respectively, for the aforementioned sequences. These results exemplify a case where hot acid/hot chlorine dioxide stages are deleterious to overall bleaching performance.

An evaluation of effluent organic load (BOD, TOC, COD and color) till the second stage, D(EP) vs  $D_{HT}(EP)$ , indicate that the  $D_{HT}(EP)$  treatment produces slightly higher values in relation to the D(EP) one, which should be expected since it decreases pulp kappa number to a larger extent. After biological treatment, with exception of COD, the organic load differences remained practically unaltered, which suggests no difference in organic load biodegradability between D(EP) and  $D_{HT}(EP)$  effluents (Table 9). However, the AOX generation by the  $D_{HT}(EP)$  treatment was about 36% lower than that of the D(EP) one (Table 9).

The destruction of AOX in the  $D_{HT}$  stage has been shown by other workers (44) and has been explained by the conversion of organically bound chlorine into inorganic chloride due to the harsh conditions of this stage

**Tabela 7. Reversão da alvura (PCN) e composição química de polpas kraft de eucalipto deslignificadas por oxigênio, branqueadas até 90±0,5% ISO com diferentes seqüências / Table 7. Brightness reversion (PCN) and chemistry of oxygen-delignified Eucalyptus kraft pulps bleached to 90±0.5% ISO with different sequences**

Seqüências* Sequences*	Número kappa Kappa number	HexA's/ mmol/ kg de polpa HexA's mmol/ kg pulp	Índice de cobre, gCu <sub>2</sub> O/ 100g de polpa Copper number, gCu <sub>2</sub> O/ 100g pulp	COOH meq/ 100g de polpa COOH meq/ 100g pulp	Xilanas, % Xylans, %	OX, mg de Cl/ kg de polpa OX, mgCl/ kg pulp	PC ± SD
(DC)(PO)DD	0,2	0,08	0,36	5,5	13,6	310	0,54± 0,032
(DC)(PO)DP	0,5	0,42	0,24	5,9	13,0	284	0,17± 0,006
D(PO)DD	0,9	5,10	0,28	5,1	13,0	182	0,52± 0,036
D(PO)DP	1,7	15,9	0,16	7,0	12,9	136	0,18± 0,009
$D_{HT}$ (PO)DD	0,5	2,76	0,28	5,5	12,8	165	0,37± 0,020
$D_{HT}$ (PO)DP	1,3	12,2	0,20	6,1	12,7	81	0,22± 0,007
$A_{HT}$ /D(PO)DD	1,0	6,40	0,26	5,3	13,2	139	0,27± 0,019
$A_{HT}$ /D(PO)DP	1,6	15,4	0,19	6,6	13,2	86	0,22± 0,015

\*As condições de operação para cada estágio de branqueamento da seqüência, bem como a amostra de polpa utilizada para os estudos de reversão, estão descritas na referência (37). / \*The operating conditions for each bleaching stage of the sequence as well as the pulp sample used for the reversion studies are described in reference (37).

quantidade de AOX destruída durante o estágio de dióxido de cloro quente seria destruída durante o tratamento de lodo ativado de qualquer maneira. Isto leva à conclusão de que o branqueamento de polpas de eucalipto com dióxido de cloro gera uma grande quantidade de pretensos compostos de cloro ligado, que são bem facilmente removidos mediante um tratamento a quente ou biodegradados na estação de tratamento de efluentes. Esse pretenso AOX provavelmente se origina de reações de dióxido de cloro e seus derivados com ácidos hexenurônicos da celulose (2).

Uma avaliação dos efluentes combinados de toda a seqüência de branqueamento para as tecnologias de branqueamento D(EP)DD, D<sub>HT</sub>(EP)DD, A<sub>HT</sub>/D(EP)DD e A<sub>HT</sub>D(EP)DD (Tabela 9) indica que, com exceção do parâmetro cor, cargas orgânicas ligeiramente superiores são produzidas pelas seqüências que têm um estágio de dióxido de cloro quente ou de ácido quente, mas tais diferenças tendem a se tornar menos significativas após o tratamento biológico. Por outro lado, as seqüências que têm um estágio de dióxido de cloro quente ou de ácido quente produzem menos cloro organicamente ligado, mas após o tratamento

(high temperature, long retention time). It is worth noting that after biological treatment the AOX content of the effluents from D(EP) and D<sub>HT</sub>(EP) had virtually the same amount of AOX (Table 9). In other words, the efficiency of AOX removal from the D(EP) effluent was much higher than that of the D<sub>HT</sub>(EP) effluent. It is apparent that the amount of AOX destroyed during the hot chlorine dioxide stage would be destroyed during the activated sludge treatment anyway. This leads to the conclusion that chlorine dioxide bleaching of eucalyptus pulps generates a large quantity of phony bound chlorine compounds, which are quite easily removed by a hot treatment or biodegraded in the effluent treatment station. This phony AOX likely originates from reactions of chlorine dioxide and its derivatives with pulp hexenuronic acids (2).

An evaluation of the combined effluents of the whole bleaching sequence for the D(EP)DD, D<sub>HT</sub>(EP)DD, A<sub>HT</sub>/D(EP)DD and A<sub>HT</sub>D(EP)DD bleaching technologies (Table 9) shows that, with exception of the parameter color, slightly higher organic loads

**Tabela 8. Efeito do tempo/temperatura no desempenho e destino do dióxido de cloro no branqueamento de polpa kraft-O<sub>2</sub>\* (detalhes sobre este estudo podem ser encontrados na referência (44) / Table 8. Effect of time/temperature on chlorine dioxide performance and fate in bleaching of kraft-O<sub>2</sub> pulp\* (details about this study can be found in reference (44))**

Resultados / Results	Tratamento DE / DE treatment		Tratamento D <sub>HT</sub> E / D <sub>HT</sub> E treatment	
	D	E	D <sub>HT</sub>	E
ClO <sub>2</sub> aplicado, kg/t / ClO <sub>2</sub> applied, kg/t	7,6 (3997 g de Cl/t)	-	7,6 (3997 g de Cl/t)	-
Temperatura, °C / Temperature, °C	60	70	95	70
Tempo, min / Time, min	30	60	120	60
Número kappa / Kappa number	4,7	4,1	2,8	2,2
Alvura, % ISO / Brightness, % ISO	72,0	73,5	66,5	71,0
Perda de rendimento, % / Yield loss, %	1,20	0,88	1,70	0,95
OX da polpa, g de Cl/t / Pulp OX, g Cl/t	281**	114	185**	104
TOC do filtrado, kg de C/t Filtrate TOC, kg C/t	4,8	3,5	6,8	3,8
AOX do filtrado, g de Cl/t Filtrate AOX, g Cl-t	350	60	180	40
Cloreto do filtrado, g de Cl/t Filtrate chloride, g Cl/t	1665	288	2295	225
Clorato do filtrado, g de Cl/t Filtrate chlorate, g Cl/t	842	65	780	61
Clorito do filtrado, g de Cl/t Filtrate chlorite, g Cl/t	não-detectado not detected	não-detectado not detected	não-detectado not detected	não-detectado not detected
Total de compostos de cloro, g de Cl/t Total chlorine compounds, g Cl/t	2857	527	3255	430

\*Polpa kraft-O<sub>2</sub>: número kappa 10 e alvura 49,8% ISO;

\*\* Não incluído no cálculo do total de compostos de cloro;

D e D<sub>HT</sub>: 10% de consistência, pH 3,0, fator kappa 0,20; E: 10% de cst, pH 11,5-11,8, 12 kg/t de NaOH.

\*Kraft-O<sub>2</sub> pulp: kappa number 10 and brightness 49.8 % ISO;

\*\* Not included in total chlorine compounds calculation;

D and D<sub>HT</sub>: 10% consistency, pH 3.0, kappa factor 0.20; E: 10% consistency, pH 11.5-11.8, 12 kg/t NaOH.

biológico este benefício tende a desaparecer. Os dados da Tabela 9 sugerem que o branqueamento com ácido quente ou dióxido de cloro quente tem pouco impacto sobre a estação de tratamento biológico de efluentes.

### CONCLUSÕES

- A escolha entre deslignificação por oxigênio de estágio único e duplo depende do teor real de lignina da celulose (descontados os HexA's).
- A aplicação de deslignificação por peróxido ácido catalisado com Mo após o estágio de O permite a redução do número kappa de 9-10 para 3-4.
- Uma lavagem eficiente pós-oxigênio é a chave para um branqueamento a baixo custo, consumindo um kg de DQO/t a.s. de polpa o equivalente a 0,085% de cloro ativo.
- Um branqueamento de três estágios dos tipos D-(EP) D é suficiente para polpas kraft de eucalipto. A inclusão de um

*are produced by the sequences having a hot chlorine dioxide or hot acid stages, but such differences tend to become less significant after the biological treatment. On the other hand, the sequences having a hot chlorine dioxide or hot acid stages produce less organically bound chlorine but after biological treatment this benefit tend to disappear. The data in Table 9 suggest that hot acid or hot chlorine dioxide bleaching has little impact on biological effluent treatment station.*

### CONCLUSIONS

- The choice between single and double-stage oxygen delignification depends upon the true pulp lignin content (discounted the HexA's).
- Application of Mo-catalyzed acid peroxide delignification after O-stage allows reduction of kappa number from 9-10 to 3-4.

**Tabela 9. Carga e tratabilidade\* com lodo ativado de efluentes combinados das seqüências D(EP)DD e D<sub>HT</sub>(EP)DD, produzidos durante o branqueamento de uma polpa kraft de eucalipto deslignificada por oxigênio\*\* até 90,00% de alvura ISO**  
**Table 9. Load and treatability\* with activated sludge of combined effluents from the sequences D(EP)DD and D<sub>HT</sub>(EP)DD produced during bleaching of an oxygen eucalyptus kraft pulp\*\* to 90.00% ISO brightness**

Resultados / Results	DQO, kg de O <sub>2</sub> /t a.s. COD, kg O <sub>2</sub> /odt		DBO <sub>5</sub> , kg de O <sub>2</sub> /t a.s. BOD <sub>5</sub> , kg O <sub>2</sub> /odt		AOX, kg de Cl/t a.s. AOX, kg Cl/odt		TOC, kg de C/t a.s. TOC, kg C/odt		COR, kg de Pt/t a.s. COLOR, kg Pt/odt	
	antes before	após after	antes before	após after	antes before	após after	antes before	após after	antes before	após after
Lodo ativ.* / Act. sludge*										
D(EP)	32,5	9,9	15,4	0,78	0,475	0,170	12,6	5,55	37,8	34,7
D <sub>HT</sub> (EP)	34,8	11,1	18,2	0,93	0,304	0,179	14,6	4,92	40,6	38,2
D(EP)DD <sup>1</sup>	41,1	14,3	17,7	1,19	0,566	0,203	15,8	5,46	39,6	44,6
D <sub>HT</sub> (EP)DD <sup>2</sup>	44,0	13,8	18,5	1,44	0,510	0,204	17,2	6,09	42,1	39,5
A <sub>HT</sub> /D(EP)DD <sup>3</sup>	43,7	14,3	16,9	2,25	0,530	0,200	13,8	3,8	30,4	39,7
A <sub>HT</sub> D(EP)DD <sup>4</sup>	50,9	17,9	18,1	1,13	0,410	0,160	17,6	5,8	46,2	52,2

\*Tratamento biológico de lodo ativado por lotes (10 ciclos de 24 h - 2 h de sedimentação, DBO:N:P = 100:5:1, 28 °C, pH 6,8-7,2, O<sub>2</sub> dissolvido 2-5 mg/l).

\*\*kappa 11,9, HexA's 45 mmol/kg, viscosidade 33,3 mPa.s, alvura 36,7% ISO, DQO 25,5 kg de O<sub>2</sub>/t a.s. de polpa.

<sup>1</sup>D<sub>0</sub>: 30 min, 60°C, 10% de consistência, pH 3,0, KF 0,28; (EP): 120 min, 90 °C, 10% de consistência, pH 11, 0,5% de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; D<sub>1</sub>: 120 min, 70°C, 10% de consistência, pH 3,5, 0,95% de ClO<sub>2</sub>; D<sub>2</sub>: 120 min, 70°C, 10% de consistência, pH 4,0, 0,08% de ClO<sub>2</sub>.

<sup>2</sup>D<sub>HT</sub>: 120 min, 95°C, 10% de consistência, pH 3,0, KF 0,28; (EP): 120 min, 90 °C, 10% de consistência, pH 11, 0,5% de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; D<sub>1</sub>: 120 min, 70°C, 10% de consistência, pH 3,5, 0,95% de ClO<sub>2</sub>; D<sub>2</sub>: 120 min, 70°C, 10% de consistência, pH 4,0, 0,57% de ClO<sub>2</sub>.

<sup>3</sup>A<sub>HT</sub>/D: 110/10 min, 95/90°C, 10% de consistência, pH 3,0/3,0, KF 0,28; (EP): 120 min, 90°C, 10% de consistência, pH 11, 0,5% de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; D<sub>1</sub>: 120 min, 70°C, 10% de consistência, pH 3,5, 0,95% de ClO<sub>2</sub>; D<sub>2</sub>: 120 min, 70°C, 10% de consistência, pH 4,0, 0,57% de ClO<sub>2</sub>.

<sup>4</sup>A<sub>HT</sub>: 120 min, 95°C, 10% de consistência, pH 3,0; D<sub>0</sub>: 30 min, 60°C, 10% de consistência, pH 3,0, KF 0,28; (EP): 120 min, 90°C, 10% de consistência, pH 11, 0,5% de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; D<sub>1</sub>: 120 min, 70°C, 10% de consistência, pH 3,5, 0,95% de ClO<sub>2</sub>; D<sub>2</sub>: 120 min, 70°C, 10% de consistência, pH 4,0, 0,57% de ClO<sub>2</sub>.

\*Batch activated sludge biological treatment (10 cycles of 24 h - 2 h sedimentation, DBO:N:P = 100:5:1, 28°C, pH 6.8-7.2, dissolved O<sub>2</sub> 2-5 mg/l).

\*\*Kappa 11.9, HexA's 45 mmol/kg, viscosity 33.3 mPa.s, brightness 36.7 % ISO, COD 25.5 kg O<sub>2</sub>/odt pulp.

<sup>1</sup>D<sub>0</sub>: 30 min, 60°C, 10% cst, pH 3.0, KF 0.28; (EP): 120 min, 90°C, 10% cst, pH 11, 0.5% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; D<sub>1</sub>: 120 min, 70°C, 10% cst, pH 3.5, 0.95% ClO<sub>2</sub>; D<sub>2</sub>: 120 min, 70°C, 10% cst, pH 4.0, 0.08% ClO<sub>2</sub>.

<sup>2</sup>D<sub>HT</sub>: 120 min, 95°C, 10% cst, pH 3.0, KF 0.28; (EP): 120 min, 90°C, 10% cst, pH 11, 0.5% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; D<sub>1</sub>: 120 min, 70°C, 10% cst, pH 3.5, 0.95% ClO<sub>2</sub>; D<sub>2</sub>: 120 min, 70°C, 10% cst, pH 4.0, 0.57% ClO<sub>2</sub>.

<sup>3</sup>A<sub>HT</sub>/D: 110/10 min, 95/90°C, 10% cst, pH 3.0/3.0, KF 0.28; (EP): 120 min, 90°C, 10% cst, pH 11, 0.5% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; D<sub>1</sub>: 120 min, 70°C, 10% cst, pH 3.5, 0.95% ClO<sub>2</sub>; D<sub>2</sub>: 120 min, 70°C, 10% cst, pH 4.0, 0.57% ClO<sub>2</sub>.

<sup>4</sup>A<sub>HT</sub>: 120 min, 95°C, 10% cst, pH 3.0; D<sub>0</sub>: 30 min, 60°C, 10% cst, pH 3.0, KF 0.28; (EP): 120 min, 90°C, 10% cst, pH 11, 0.5% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; D<sub>1</sub>: 120 min, 70°C, 10% cst, pH 3.5, 0.95% ClO<sub>2</sub>; D<sub>2</sub>: 120 min, 70°C, 10% cst, pH 4.0, 0.57% ClO<sub>2</sub>.

quarto estágio é desejável para a produção de polpas de alvura muito elevada/baixa reversão.

- O consumo de produtos químicos de branqueamento é fortemente influenciado pela origem da polpa marrom, com variações de 3,2 a 7,7% de demanda de  $Cl_2$  ativo, dependendo do tipo de polpa.
- O tipo de tecnologia de branqueamento ECF, baseado em dióxido de cloro, só afeta ligeiramente o consumo de produtos químicos. A tecnologia de branqueamento com ácido quente/dióxido de cloro quente só economiza pequenas quantidades de cloro ativo em caso de polpas de alta branqueabilidade, mas nenhum no caso das de baixa branqueabilidade.
- A extração atmosférica (EP) é suficiente para o branqueamento de polpa kraft de eucalipto.
- O formaldeído economiza mais dióxido de cloro ao ser usado no estágio  $D_1$  do que nos estágios  $D_0/D_{HT}$ .
- Um estágio final de peróxido melhora significativamente a estabilidade da alvura da polpa.
- A produção de cloro organicamente ligado se reduz em 30% com o branqueamento com dióxido de cloro quente, mas este ganho desaparece após o tratamento biológico do efluente.

- *Efficient post-oxygen washing is the key for low cost bleaching, with a kg of COD/odt pulp consuming the equivalent to 0.085% active chlorine.*
- *Three-stage bleaching of the D-(EP) D types suffices for eucalyptus kraft pulps. The inclusion of a fourth stage is desirable for production of very high brightness/low reversion pulps.*
- *Bleaching chemical consumption is strongly influenced by brown pulp origin, with variations of 3.2 to 7.7% active  $Cl_2$  demand depending upon the pulp type.*
- *The type of ECF Bleaching technology, based on chlorine dioxide, affects chemical consumption only slightly. Hot acid/hot chlorine dioxide bleaching technology saves only small amounts of active chlorine for high bleachability pulps but none for the low bleachability ones.*
- *Atmospheric extraction (EP) suffices for eucalyptus kraft pulp bleaching.*
- *Formaldehyde saves more chlorine dioxide when used in  $D_1$  than in  $D_0/D_{HT}$  stages.*
- *A final peroxide stage significantly improves pulp brightness stability.*
- *The production of organically bound chlorine decreases by 30% with hot chlorine dioxide bleaching but this gain disappears after effluent biological treatment.*

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ANDERSON, J.R. and AMINI, B.; Hydrogen Peroxide Bleaching; Dence C.W. and. Reeve D.W. Pulp Bleaching; Georgia, EUA, 1996, proceedings 411-442.
2. BJORKLUND M.; GERMGARD U.; BASTA J. (2004): Formation of AOX and OCl in ECF bleaching of Birch pulp. Tappi J. 3(8) 7-12.
3. BÖKSTROM, M. AND NORDÉN, S.; Extended Oxygen Delignification; International Pulp Bleaching Conference, Helsinki, Finland, 1998, proceedings book1, p. 23-31.
4. BUCHERT, J.; BERGNOR, E.; LINDBLAD, G.; VIKARI, L. AND EK, M. (1997): Significance of xylan and glucomannan in the brightness reversion of kraft pulps. Tappi J. 80(6) 165-171.
5. BURGT, T.V.D.; TLAN, J.; THIBAUT, L.C.; US kraft mills lead in xylanase implementation; Tappi Fall Technical Conference and Trade Fair, San Diego, USA, 2002, proceedings.
6. COLODETTE J. L.; EIRAS K. M. M.; OLIVEIRA R.; VENTORIM G. (2004): Influence of eucalypt wood supply on pulp brightness stability. Appita Journal. 11: 481-487.
7. COLODETTE, J.L.; GOMIDE, J.L.; BRITO, A.C.; Effect of the brown stock kappa number on fiber line bleached yield; 1995 Tappi Pulping Conf., Chicago, proceedings 404-413.
8. COSTA, M.M. AND COLODETTE, J.L.; The effect of kraft pulp composition on its bleachability. International Pulp Bleaching Conference Proceedings. Portland, OR, 2002, proceedings 195-213.
9. COSTA, M.M.; OLIVEIRA, M.J.; SANTOS, C.A.; FILHO, C.L.; Effect of kappa factor on eucalyptus spp kraft pulp brightness stability; International Colloquium on Eucalyptus kraft pulp. Viçosa, Brasil, 2003, proceedings 349-365.
10. DA SILVA, E.C.; Success in industrial application of hexenuronic acid removal technology; The Marcus Wallenberg Prize Symposium, Stockholm, Sweden, October 10, 2003, proceedings.
11. DANIEL, A.I.D.; PASCOAL NETO, C.; EVTUGUIN, D.V. and Silvestre, A.J.D. (2003): Hexenuronic acid contents of Eucalyptus globulus kraft pulps: variation with pulping conditions and effect on ECF bleachability. Tappi Journal 2(5) 3-8.
12. EIRAS K.M.M.; COLODETTE J.L.; FRANCIS R.C. (2004): Main causes of brightness instability of kraft eucalyptus pulps, Espira Research Conference, Syracuse, EUZ, p. 1-10.
13. EIRAS, K.M.M.; COLODETTE, J.L. (2005): Investigation of eucalyptus kraft pulp brightness stability. JPPS. 31(1) 11-13.
14. FILHO, C.L., SÜSS, H.U., SILVA, M.R. AND PEIXOTO, M.A.L.; Adição de Peróxido de Hidrogênio no Estágio de Ozônio para melhorar a Branqueabilidade da Polpa; 36º Congresso e Exposição Internacional de Celulose e Papel; São Paulo, Brasil, 2003, CD-ROM.
15. FORSSKÅHL, I.; Brightness Reversion. In: Papermaking Science and Technology Series; Gullichsen, J. and Paulapuro H. (eds), Tappi Press, Atlanta, EUA, 2000, 1ª ed., pp. 277-350
16. FREIRE, C.S.R.; SILVESTRE, A.J.D.; NETO, C.P.; CAVALEIRO, J.A.S. (2004): Glucuronoxylan-derived chlorinated compounds in filtrates from chlorine dioxide bleaching: a comparative study between eucalypt (E.globulus) and birch (Betula spp.) kraft pulps. Appita J. 57(1) 40-42.
17. GOMES, C.M.; MOUNTEER, A.H.; COLODETTE, J.L.; SILVA, C.M.; Characterization and biodegradability of effluents derived from hot acid hydrolysis and hot chlorine dioxide bleaching; 59th Appita Annual General Conference; Auckland, New Zealand, 2005, CD-ROM.
18. HENRIQUE, P. M.; COSTA, M. M.; CORREIA, F. M.; FONSECA, M.J. O.; SANTOS, J. R. C.; LANDIM, A. B.; FILHO, C.L., Hydrogen peroxide in ECF bleaching plant: Cenibra's industrial experience. Tappi Pulping Conference. Seattle, USA, 2001, proceedings.
19. JAAKKO POYRY. Available in: www.poyry.com/en/. Search in November 29, 2004.
20. JÄÄSKELÄINEN, A.S.; SAARIAHO, A.M.;

- MATOUSEK, P.; PARKER, A.; TOWRIE, M.; VUORINEN, T.; Characterization of residual lignin structures by UV Raman Spectroscopy and the possibilities of Raman Spectroscopy in the visible region with Kerr-gated fluorescence rejection; Symp. Wood Pulping Chem.; Atlanta, EUA, 2003, proceedings 139-142.
21. JIANG, Z.; LIEROP, B. AND BERRY, R.; Improving chlorine dioxide bleaching with aldehydes; International Pulp Bleaching Conference Proceedings; Portland, OR, 2002, proceedings, 225-235.
22. LACHENAL, D. AND NGUYEN-THI, N.B.; Which sequence to choose? Tappi Pulping Conf., Atlanta, EUA, 1993, proceedings 799-804.
23. LIDÉN, J. AND ÖHMAN, L.O. (1997): Redox stabilization of iron and manganese in the +II oxidation state by magnesium precipitates and some ionic polymers. *J. Pulp Paper Sci.* 23(50) J193.
24. LONGUE JR, D.; COLODETTE, J.L. and GOMIDE, J.L.; Uma nova técnica para avaliação de perda de rendimento em plantas modernas de branqueamento; II International Colloquium on Eucalyptus Pulps; Concepcion, Chile, 2005, CD-ROM.
25. MOUNTEER, J.L.; COLODETTE, J.L.; GOMIDE, J.L.; BRITO, A.S.C.; Bleaching of eucalypt kraft pulp to 90 %ISO in short sequences without molecular chlorine; International Pulp Bleaching Conference, Stockholm, Sweden, 1991, proceedings 3, 83-102.
26. PTS Method 1990. HeBstrabe, Munchen. PTS-RH 012/90 Determination of the total halogenated organics Papiertechnische Stiftung.
27. RAGNAR, M. (2003): A comparative study of hot versus conventional chlorine dioxide bleaching for different wood species. *Appita J.* 56(6) 471.
28. RAGNAR, M. and LINDSTROM, M. E. (2004): A comparison of emerging technologies: hot chlorine dioxide bleaching *versus* hot acid treatment. *Paperi Ja Puu - Paper and Timber.* 86(1) 39-44.
29. RAGNAR, M. and LINDSTROM, M.E. (2004): Hot chlorine dioxide bleaching and hot acid treatment. Letter to the Editor. *Paperi Ja Puu - Paper and Timber.* 86(3), 174-174.
30. SILVA, M.R. P.; M.A., COLODETTE, J.L.; Mill experience using a hot acid stage for eucalyptus kraft pulp bleaching; International Pulp Bleaching Conference, Portland, 2002, proceedings 195-213.
31. SILVA, M.R.; FILHO, C.L.; BERTOLUCCI, L.R.; PEIXOTO, M.A.L. and SÜSS, H.U, Otimização do estágio (PO) na sequencia de branqueamento da VCP - Jacareí. 33º Congresso Anual de Celulose e Papel da ABTCP, São Paulo, Brazil, 2000, proceedings.
32. SILVA, M.R.; FILHO, C.L.; BERTOLUCCI, L.R.; PEIXOTO, M.A.L. and SUESS, H.U. Otimização do Estágio P Final na VCP-Jacareí – Parte II; 35º Congresso e Exposição Anual de Celulose e Papel; São Paulo, Brazil, 2002, proceedings 14-17.
33. SOUZA, J.R.S.; Impactos do fator de diluição na lavagem da polpa marrom na polpação Kraft. Monografia do Programa de Pós-Graduação Lato Sensu em Tecnologia de Celulose e Papel, UFV, Viçosa, Brasil, 2003.
34. SUESS, H.U.; FILHO, C.L.; SCHMIDT, K.; DEGUSSA – HULS AG, Bleaching of eucalyptus kraft pulp with low residual of halogenated compounds (OX); 32º Congresso Anual de Celulose e Papel; São Paulo, Brasil, 1999, proceedings, p. 485-492.
35. SÜSS, H. U.; SCHMIDT, K.; GROSSO, D.; MAHAGAONKAR, M.; Peroxide application of ECF sequences – a description of the state-of-art; 53rd Appita annual conference, Rotorua, New Zeland, 1999, proceedings.
36. SÜSS, H.U and LEPORINI FILHO, C.L.; How to Improve Brightness Stability of Eucalyptus Kraft Pulp; 36º Congresso e Exposição Internacional de Celulose e Papel; São Paulo, Brasil, 2003, CD-ROM.
37. SÜSS, H.U. and FILHO, C.L., Progress in bleaching to top brightness with low reversion; 37º Congresso e Exposição Anual de Celulose e Papel; São Paulo, Brasil, 2004, CD-ROM.
38. SÜSS, H.U. and FILHO, C.L.; The Evolution in Eucalyptus Kraft Market Pulp Bleaching from 4 to 2 Stages - A Comparison of Options. 35º Congresso e Exposição Anual de Celulose e Papel, São Paulo, Brasil, 2002, CD-ROM, p.1-13.
39. SÜSS, H.U. and LEPORINI, C.; Progress in bleaching to top brightness with low reversion; 37th Congresso Anual de Celulose e Papel, ABTCP; São Paulo, Brasil, 2004, proceedings 1-10.
40. SÜSS, H.U., KRONIS, J., The correlation of COD and yield in chemical pulp bleaching; Tappi Breaking Yield Barrier Symposium; Atlanta, USA, 1998, proceedings.
41. SÜSS, H.U.; FILHO, C.L.; Bleaching of Eucalyptus kraft pulp to very high brightness; 33º Congresso Anual da ABTCP, São Paulo, Brazil, 2000, proceedings.
42. TENKANEN, M.; GELLERSTEDT, G.; VUORINEN, T.; TELEMANN, A.; PERTULLA, M.; LI, J. AND BUCHERT, J. (1999): Determination of hexenuronic acid in softwood kraft pulps by three different methods. *J. Pulp Paper Sci.* 25(9) 306-311.
43. TRINDADE, H.S.; A importância da lavagem da polpa nos estágios de branqueamento. Monografia do Programa de Pós-Graduação Lato Sensu em Tecnologia de Celulose e Papel, UFV, Viçosa, Brasil, 2003.
44. VENTORIM G.; COLODETTE J.L.; EIRAS, K.M.M. (2005): The fate of chlorine species during high temperature chlorine dioxide bleaching. *Nordic Pulp and Paper Res. Journal.* 20(1) 7-11.
45. VUORINEN, T. (2004): Hot acid treatment in bleaching of hardwood kraft pulps. Letter to the Editor. *Paperi Ja Puu - Paper and Timber.* 86(2) 112-112.
46. VUORINEN, T.; BUCHERT, J.; TELEMANN, A.; TENKANEN, M. AND FAGERSTROM, P. (1999): Selective hydrolyses of hexenuronic acid groups. *J. Pulp Paper Sci.* 25(5) 155-162.
47. VUORINEN, T.; BUCHERT, J.; TELEMANN, A.; TENKANEN, M.; FAGERSTROM, P.; Selective hydrolysis of hexenuronic acid groups and its application in ECF and TCF bleaching of kraft pulps; International Pulp Bleaching Conference, Washington, DC., 1996, proceedings 43-51.
48. VUORINEN, T.; TELEMANN, A.; FAGERSTROM, P.; BUCHERT, J.; TENKANEN, M.; Selective hydrolysis of hexenuronic acid groups and its application in ECF and TCF bleaching of kraft pulps; Pulp Bleaching Conf., Washington CD, USA, 1996, proceedings 1, 43-51.
49. WEKESA, M. and NI, Y. (2003): Further understanding of the chemistry of manganese-induced peroxide decomposition. *Canadian J. Chem. Eng.*, 81(10) 1.